Abegg's Handbuch der
Anorganischen Chemie IV. 3.

Dritter Teil









Handbuch
der
Anorganischen Chemie
in vier Bänden

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **E. Abel**, Wien; Prof. Dr. **F. B. Ahrens** †; Prof. Dr. **E. Baur**, Zürich; Prof. Dr. **G. Bodländer** †; Dr. **A. Bondi**, Wien; Prof. Dr. **J. v. Braun**, Frankfurt (Main); Prof. Dr. **B. Brauner** †; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **R. Burian**, Aussig; Priv.-Doz. Dr. **H. Carlsohn**, Leipzig; Dr. **A. Chilesotti**, Brescia; Prof. Dr. **E. Cohen**, Utrecht; Prof. Dr. **H. Danneel**, Münster; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Dr. **D. Deutsch** †; Prof. Dr. **F. G. Donnan**, London; Prof. Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Dr. **E. Einecke**, Kiel; Dr. **L. Engel**, Berlin; Prof. Dr. **K. Fischbeck**, Heidelberg; Prof. Dr. **H. Großmann**, Berlin; Dr. **F. Halla**, Wien; Dr. **W. Heller**, Paris; Prof. Dr. **W. Herz** †; Prof. Dr. **W. Hinrichsen** †; Dr. **K. Hofmann**, Milwaukee (U.S.A.); Priv.-Doz. Dr. **J. Holluta**, Brünn; Dr. **R. Jacoby**, Berlin; Prof. Dr. **W. Jander**, Frankfurt (Main); Prof. Dr. **A. Kötz**, Göttingen; Prof. Dr. **A. Kurtenacker**, Brünn; Prof. Dr. **H. Ley**, Münster; Dr. **G. Lindau**, Dresden; Prof. Dr. **A. Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **W. Marckwald**, Berlin; Prof. Dr. **Julius Meyer**, Breslau; Prof. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **A. Miolati**, Padua; Dr. **M. Mugdan**, München; Prof. Dr. **W. Palmaer**, Stockholm; Dr. **H. Pick**, Aussig a. E.; Dr. **E. Rabinowitsch**, London; Dr. **A. Reid**, Darmstadt; Dr. **E. Roehrich**, Berlin; Prof. Dr. **P. Rohland** †; Prof. Dr. **A. Rosenheim**, Berlin; Dr. **G. Rudorf**, London; Prof. Dr. **F. Ruß**, Wien; Prof. Dr. **O. Sackur** †; Dr. **R. Schaller**, Jena; Prof. Dr. **R. Schenck**, Münster; Dr. **G. Schikorr**, Berlin; Dr. **P. Schoenmaker**, Zaandam; Dr. **W. Schütz**, München; Dr. **A. Schulze**, Berlin; Dr. **A. Siemens**, Göttingen; Lektor Dr. **G. Starck**, Stockholm; Prof. Dr. **H. v. Steinwehr**, Berlin; Dr. **G. Veszi**, Budapest; Prof. Dr. **P. Walden**, Rostock; Prof. Dr. **J. Walker**, Edinburgh; Prof. Dr. **F. Weigert**, Leipzig; Dr. **H. Wohlwill**, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg
weiland Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Breslau

Dr. Fr. Auerbach und **Dr. I. Koppel**
weiland Regierungsrat, Mitglied des Reichs-Gesundheitsamts
Berlin

Vierter Band
Dritte Abteilung, dritter Teil

1935

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Die

Elemente der achten Gruppe

des periodischen Systems

Dritter Teil

Kobalt und seine Verbindungen

Aus Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie

Vierter Band

Dritte Abteilung, dritter Teil

Herausgegeben von

Dr. I. Koppel

Berlin

Mit 194 Figuren im Text

1 9 3 5

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Druck von August Pries in Leipzig

Inhaltsverzeichnis

Kobalt

Kobalt, Co

„Geschichte und Vorkommen" s. S. 80

Atomgewicht des Kobalts

Julius Meyer-Breslau

Co = 58,94 (O = 16,000; Ag = 107,880)

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Kobalts ist fast immer mit der des Nickels Hand in Hand gegangen. Diese auffallenden Paralleluntersuchungen sind nicht nur eine Folge der überaus großen Ähnlichkeit beider Metalle gewesen, sondern ergaben sich auch aus dem sehr kleinen, häufig sogar bestrittenen Unterschiede der Atomgewichte beider Elemente. Nach Berzelius[7]) kommt das Atomgewicht des Kobalts mit dem des Nickels so nahe überein, „daß die Abweichung vielleicht nur auf einem Beobachtungsfehler beruht". Dumas[12]) hat diesen Gedanken, daß verschiedene Elemente identische Atomgewichte besitzen könnten, dann auf Grund unzureichender Versuche vom Co und Ni aus auch auf andere Metalle, wie z. B. Mangan und Chrom ausdehnen wollen. Indessen konnte R. Schneider[13]) bald darauf eindeutig nachweisen, daß Kobalt und Nickel verschiedene Atomgewichte besitzen, wenngleich sie sehr dicht zusammenliegen, und er schließt aus seinen sorgfältigen Untersuchungen: „Mir scheint nach diesem allem, die Annahme, daß verschiedene Elemente dasselbe Äquivalent haben, müsse vorläufig als unbewiesen betrachtet werden." Die Tatsache jedoch, daß die beiden so überaus ähnlichen Metalle nur sehr wenig abweichende Atomgewichte besitzen, hat später Krüss[23]) auf Grund unzulänglicher Versuche zu der Annahme geführt, daß diese geringen Verschiedenheiten auf die Anwesenheit kleiner Mengen eines neuen Metalles zurückzuführen wären, und über dieses unbekannte Element Gnomium ist 1891 lebhaft diskutiert worden, bis seine Nichtexistenz festgestellt wurde. Gegen den Gedanken der Gleichheit der Atomgewichte des Co und Ni wurden dann auch noch theoretische Bedenken vom Standpunkte des natürlichen Systems der Elemente erhoben. Noch mehr aber wuchs das Interesse an diesen beiden Konstanten, als sich herausstellte, daß das Nickel zwar ein kleineres Atomgewicht als das Kobalt zu besitzen schien, aber trotzdem auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften im periodischen System hinter dasselbe zu stellen war. Diese scheinbaren Widersprüche klärten sich aber auf, als nachgewiesen wurde, daß das Kobalt ein Reinelement (vgl. S. 22 u. 26), das Nickel aber ein Mischelement aus zwei Isotopen von den Atomgewichten 58 und 60 ist, die im Verhältnis 67 : 33 miteinander gemischt vorkommen. Ferner weisen die Ordnungszahlen 26, 27 und 28 der Metalle Eisen, Kobalt und Nickel dieselbe Reihenfolge im natürlichen System der Elemente auf, die man diesen Metallen seit jeher auf Grund ihrer abgestuften chemischen und physikalischen Eigenschaften zugeteilt hatte.

Wegen der großen Ähnlichkeit des Kobalts mit dem Nickel und wegen der wenig klaren Verhältnisse zwischen ihren Atomgewichten hat man diese Kon-

Literatur S. 22.

stanten beider Elemente ursprünglich immer gleichzeitig und meistens sogar nach denselben Verfahren zu bestimmen versucht. Erst seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist man unter dem Einflusse der amerikanischen Atomgewichtsbestimmungsschule zu sorgfältigen Einzelbestimmungen übergegangen und hat dann allmählich die heute mögliche und bei andern Elementen bereits erreichte Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Atomgewichte beider Metalle erlangt.

1. Wahl des Atomgewichtes

Aus rein chemischen Betrachtungen über den Sauerstoffgehalt der Kobaltoxyde hatte J. J. Berzelius[1, 6]) bereits im Jahre 1818 auf Grund des Prinzips der Einfachheit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen den Schluß gezogen, daß dem gewöhnlichen Kobaltoxyd die Zusammensetzung CoO_2 und dem Kobaltsuperoxyd die Zusammensetzung CoO_3 zukommen müsse, weil die Sauerstoffmengen beider Oxyde nach Rothoff im Verhältnis 2 : 3 stehen. Auf das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 100 bezogen, ergab sich so ein Atomgewicht des Kobalts zu 732, 61, oder auf die heutige Basis O = 16,000 bezogen, von 117,4, also ungefähr doppelt so hoch wie heute angenommen. Zu ganz ähnlichen Zahlen kommt Berzelius[5]) auch noch im Jahre 1820 in seinem „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen". Indessen ließ sich dieser erste Schluß, daß das Kobalt analog dem Eisen und dem Nickel ein Oxyd von der Zusammensetzung MeO_2 bildet, nicht mehr aufrecht erhalten, nachdem Berzelius seit dem Jahre 1826 auf Grund der Analogie der Eisen- und Chromoxyde Fe_2O_3 und Cr_2O_3 dem Eisenoxydul die Zusammensetzung FeO zuerteilen mußte. Daher gibt Berzelius[9]) in seinem Lehrbuch 1856 auch dem Kobaltoxyd die Formel CoO und dementsprechend das Atomgewicht Co = 368,65, bezogen auf O = 100, oder Co = 57,4, bezogen auf O = 16,000. Diese Wahl des Atomgewichtes des Kobalts steht in voller Übereinstimmung mit dem heute angenommenen Werte und mit allen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Elementes. Daß dieses Atomgewicht und nicht das von Berzelius zuerst angenommene von doppelter Größe der Größenordnung nach richtig ist, geht auch aus folgenden Tatsachen hervor.

a) Isomorphie. Bereits im Jahre 1818 hatte E. Mitscherlich[2, 4]) darauf hingewiesen, daß die Sulfate des Eisens und des Kobalts dieselbe Kristallform besitzen. Gibt man dem Kobalt ein Atomgewicht von der Größe 59, dann tritt auch die analoge Zusammensetzung und damit die Isomorphie der beiden monoklinen Salze $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ zutage. Berzelius[8]) führt diese Isomorphie und auch die einer Reihe von andern Kobaltsalzen mit entsprechenden Salzen des Eisens, Nickels, Mangans, Zinks als Beweis für die Richtigkeit seiner Wahl des Atomgewichtes des Kobalts an. Durch Aufstellung eines ganzen Netzes von Isomorphiebeziehungen werden so die Größenordnungen der Atomgewichte dieser und anderer Metalle sichergestellt. Auch aus der Isomorphie vieler anderer Kobaltsalze, z. B. des Ammoniumkobaltsulfathexahydrates mit andern Schöniten, oder des kobalticyanwasserstoffsauren Kaliums mit den entsprechenden komplexen Kaliumsalzen der Ferri-, Chromi-, Mangani-, Iridium- und Rhodiumcyanwasserstoffsäure, die sämtlich monoklin auftreten, oder aus der Isomorphie des rhombischen Chloropentamminkobaltichlorids mit den entsprechenden Chromi- und Rhodiumsalzen geht eindeutig hervor, daß das Atomgewicht des Kobalts bei 59 liegen muß.

b) Regel von Dulong und Petit. Bei ihren ersten Versuchen über die Bestimmung der spezifischen Wärmen und der Atomwärmen der sonst eng ver-

Literatur S. 22.

wandten Metalle Eisen, Kobalt und Nickel hatten Dulong und Petit[3]) Werte erhalten, aus denen ein abweichendes Verhalten des Kobalts hervorging. Berzelius sprach sich daher gegen die Brauchbarkeit der Regel von Dulong und Petit zur Bestimmung der Größe von Atomgewichten aus. Es stellte sich später jedoch heraus, daß die beiden französischen Forscher die spezifische Wärme des Kobalts mit c = 0,1498 viel zu hoch bestimmt hatten und daß sich daher das Atomgewicht des Kobalts mit 6,4/0,1498 = 42,6 viel zu niedrig und völlig unbrauchbar ergab. Bald darauf bestimmte jedoch Kopp die spezifische Wärme des Kobalts richtiger und es ergab sich so genügende Übereinstimmung des Atomgewichtes des Kobalts mit dem Werte von Berzelius. Für den Temperaturbereich 18—100° hat Schübel[46]) die spezifische Wärme zu 0,1042 bestimmt, so daß sich das Atomgewicht des Kobalts zu 6,4/0,1042 = 61 ergibt, also in befriedigender Nähe des von Berzelius auf rein chemischem Wege gefundenen Wertes.

c) Molekulargewichte. Die Bestimmung des Molekulargewichtes von gelösten Kobaltsalzen hat bei Vermeidung von Dissoziations- und Assoziationsvorgängen stets zu Ergebnissen geführt, die mit dem Atomgewicht von rund 59 übereinstimmten. So lieferte das elektrolytisch undissoziierte Trinitrotriamminkobalt in wässeriger Lösung eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, die dem mit Co = 59 berechneten Molekulargewicht sehr genau entsprach. Ferner ergab Kobaltochlorid, das in Piperidin, Pyridin, Chinolin, Wismuttrichlorid und in andern nicht dissoziierenden Lösungsmitteln aufgelöst war, kryoskopisch stets Molekulargewichte, die der Formel $CoCl_2$ mit Co = 59 entsprachen[34, 35, 41, 42]).

d) Auch die Messungen Astons[48]) mit dem Massenspektrographen zeigen eindeutig, daß dem Kobalt in bezug auf O = 16,000 eine Masse von rund 59 zukommt, wobei als Anodenmaterial Kobaltchlorid $CoCl_2$ gedient hatte.

e) Natürliches System der Elemente. Auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften hatte Mendelejeff[21]) das Kobalt 1872 mit dem Eisen und Nickel in der achten Gruppe des natürlichen Systems zu einer Triade zusammengefaßt. Er hatte allerdings dabei die unzutreffende Annahme des Berzelius zugrunde gelegt, daß Kobalt und Nickel dasselbe Atomgewicht 59 besäßen. Als sich später für das Kobalt ein etwas größeres Atomgewicht ergab, mußte es trotzdem seine Stellung vor dem leichteren Nickel behalten. Diese in bezug auf die Atomgewichte inverse Stellung beider Elemente ist vielfach erörtert worden, hat sich aber später als durchaus berechtigt erwiesen, als man nicht mehr die Atomgewichte, sondern die Kernladungszahlen der Anordnung im natürlichen System zugrunde legte. Das Reinelement Kobalt steht mit der Kernladungszahl 27 zwischen dem Eisen mit der KZ. 26 und dem Mischelement Nickel mit der KZ. 28. Für die Reihenfolge Eisen—Kobalt—Nickel spricht ferner auch das Absorptionsvermögen dieser Metalle für Röntgenstrahlen, dessen Konstante sich bei dieser Reihenfolge regelmäßig mit der Kernladungszahl abstuft, bei Zugrundelegung der steigenden Atomgewichte aber sich unregelmäßig ändert[44, 45, 47]).

Daß das Kobalt im natürlichen System mit dem Atomgewichte 59 vor dem leichteren Nickel stehen muß, geht auch aus der Übereinstimmung vieler Eigenschaften des Co und seiner Salze mit denen der darunterstehenden Platinmetalle Rhodium und Iridium hervor, während es mit den Analogen des Nickels, dem Palladium und Platin weit geringere Ähnlichkeiten aufweist.

So kann heute gar kein Zweifel mehr vorhanden sein, daß Berzelius mit der Wahl der Größe des Atomgewichtes des Kobalts von rund 59 das Richtige getroffen hat, und es handelt sich nun noch um die genaue Auswertung dieser Größe.

Literatur S. 22.

2. Bestimmung des Atomgewichtes

Die erste Bestimmung des Atomgewichtes des Kobalts ist im Laboratorium des Berzelius[1]) durch Rothoff erfolgt und von Berzelius ausgewertet worden. Er schreibt 1818, „daß 100 Th. Salzsäure durch 137,345 Kobaltoxyd neutralisiert werden. Dieses Metall verbindet sich folglich mit 27,3 Sauerstoff". Später jedoch schreibt Berzelius[6]), „daß eine neutrale Auflösung von salzsaurem Kobaltoxyd, welche 2,692 g geglühtes Kobaltoxid enthielt, 10,299 g salzsaures Silberoxyd gab. Nach diesem Versuche nehmen also 100 Th. Kobalt 27,095 Th. Sauerstoff auf und das Oxyd enthält 21,52% Sauerstoff". Dieselben Zahlen sind bis 1856 gültig geblieben und ergeben das Atomgewicht Co = 58,9, das mit dem gleichzeitig von Rothoff bestimmten Atomgewicht des Nickels zusammenfällt und Berzelius[7]) zu dem Schluß verleitete, daß Kobalt und Nickel Atomgewichte von gleicher Größe besäßen. Obwohl das von Rothoff benutzte Verfahren analytisch nicht einwandfrei ist, hat es zu einem Werte geführt, der mit den besten modernen gut zusammenpaßt.

Die nächste Bestimmung wurde erst im Jahre 1857 von R. Schneider[10]) ausgeführt, der vom Kobaltoxalat ausging und darin durch Verbrennung den Kohlenstoff als Kohlendioxyd sowie das Kobalt durch Reduktion des zurückbleibenden Kobaltoxyds bestimmte. Da dem sehr sorgfältigen Analytiker Schneider der Wassergehalt des Kobaltoxalates, das mit zwei Molekülen Kristallwasser auftritt, nicht scharf genug bestimmt zu sein schien, so hat er nicht den Gehalt an Kobalt und Kohlenstoff, sondern das Verhältnis von Co : CO_2 in vier verschiedenen Proben Oxalat bestimmt. Es ergaben:

				CO_2:Co
1.	1,6355 g Kobaltoxalat	0,781 g CO_2	= 47,75% CO_2	
	2,3045	0,750 g Co	= 32,55% Co	
				1,467
2.	1,107	0,5925 g CO_2	= 47,83% CO_2	
	1,901	0,620 g Co	= 32,62% Co	
				1,466
3.	2,309	1,101 g CO_2	= 47,68% CO_2	
	4,058	1,320 g Co	= 32,53% Co	
				1,466
4.	3,007	1,435 g CO_2	= 47,72% CO_2	
	5,350	1,740 g Co	= 32,52% Co	
				1,467
			Mittel	1,4665,

woraus sich ergibt Co = 60,0.

Das von Schneider gewählte Verfahren der Absorption des Kohlendioxyds durch Kalilauge ist nicht sehr zuverlässig; deshalb kann seinem Werte kein Gewicht beigelegt werden. Von Bedeutung aber ist die Tatsache, daß er zu gleicher Zeit und nach demselben Verfahren auch das Atomgewicht des Nickels bestimmt und hierfür das etwas kleinere Atomgewicht von Ni = 58 gefunden hat.

Marignac[11]) bezweifelte im Jahre 1858 die Reinheit der von Schneider verwendeten Oxalate und suchte das Atomgewicht des Kobalts durch Verglühen von Kobaltsulfat zum Oxyd und durch Bestimmung des Verhältnisses $CoCl_2$: Ag zu erhalten. Marignac selbst kommt zu dem Ergebnis, daß seine Verfahren nicht genügend genau sind und findet z. B. in seinem Kobaltoxyd 0,4% überschüssigen Sauerstoff, sowie in seinem Kobaltchlorid merkliche Mengen eines unlöslichen Rückstandes. Außer den erhaltenen Atomgewichten werden von Marignac irgendwelche Zahlen nicht angegeben, so daß eine Kontrolle und

Literatur S. 22.

Umrechnung nicht möglich ist. Immerhin kommt er zu dem Ergebnis, daß auch die von Schneider angewendeten Verfahren nicht genügend genau sind und daß insbesondere der von diesem Forscher behauptete Unterschied von zwei Einheiten zwischen den Atomgewichten des Kobalts und Nickels nicht vorhanden sei.

R. Schneider[13]) hat sich gegen die Marignacschen Einwände, daß seine Oxalate nicht rein gewesen wären, im Jahre 1859 gewendet, hat aber zum Atomgewicht des Kobalts keinen Nachtrag mehr geliefert, während er das Atomgewicht des Nickels noch einmal nach seinem früheren Verfahren bestimmt hat. Er hält sein früheres Ergebnis aufrecht: „1. Die Äquivalentgewichte des Nickels und Kobalts sind sehr nahe einfache Multipla des Äquivalents des Wasserstoffs; die geringe Abweichung davon darf auf Rechnung der Beobachtungsfehler gestellt werden. 2. Die beiden Äquivalente weichen nur um eine sog. Wasserstoffeinheit voneinander ab, — das des Nickels ist = 29, das des Kobalts = 30. Sie sind also nicht, wie man bisher annahm, gleich groß.“

Im Jahre 1859 suchte J. Dumas[12]) den Chlorgehalt des Kobaltchlorids durch Titration mit Silbernitrat nach Pelouze zu bestimmen. Reinstes Kobaltmetall wurde in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft, worauf das so entstandene Kobaltchlorid in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoff umsublimiert wurde, ein Verfahren, das jedoch nicht zu genügend reinem Chlorid führt, wie die eingehenden Untersuchungen von Baxter[49]) gezeigt haben. Es verbrauchten:

		$CoCl_2 : 2\,Ag$
2,325 g $CoCl_2$	3,9053 g Ag	0,6025
4,210	6,990	0,6023
3,592	5,960	0,6027
2,492	4,1405	0,6019
4,2295	7,0255	0,6020
	Mittel	0,60288.

Mit Cl = 35,457 berechnet sich daraus Co = 59,0.

Der in derselben Untersuchung von Dumas bestimmte Wert für Nickel ist nur um eine Kleinigkeit niedriger. Indessen schwanken die Verhältnisse $CoCl_2$:Ag und $NiCl_2$:Ag so unregelmäßig, daß aus den Ergebnissen keine eindeutigen Schlüsse zu ziehen sind und daß vor allem der Dumassche Schluß der Gleichheit beider Atomgewichte nicht genügend begründet ist. Die Ursache dieser Unsicherheit liegt darin, daß das Pelouzesche titrimetrische Verfahren nicht genau genug ist und etwas zu hohe Werte liefert. In bezug auf die Schneiderschen Zahlen ergibt sich jedoch, daß diese infolge von Versuchsfehlern zu hoch gefunden worden sind.

Im Jahre 1863 suchte W. J. Russell[14]) die Atomgewichte von Kobalt und Nickel dadurch zu bestimmen, daß er die Oxyde dieser Metalle im Wasserstoffstrom in die Metalle überführte. Er stellte das Kobaltoxyd durch Erhitzen von Kobaltoxyden im Kohlendioxydstrom her. Indessen sind die Kobalto- und Nickeloxyde kaum im reinen Zustande herzustellen, wie die eingehenden Untersuchungen Th. W. Richards und G. P. Baxter[40]) und von Leblanc und Möbius[50]) gezeigt haben. Vor allem nimmt das Kobaltooxyd beim Abkühlen sehr rasch wieder Sauerstoff entweder adsorptiv oder unter Bildung von Co_3O_4 auf. Die hellere oder dunklere Farbe der Kobaltoxyde ist außerdem nach neueren Untersuchungen nicht, wie es Russell noch annahm, für eine bestimmte Zusammensetzung charakteristisch. Da diese Versuchsfehler in der Zusammensetzung des Kobaltoxyds sich bei gleicher Arbeitsweise immer in derselben Rich-

Literatur S. 22.

tung und Größe auswirken, so ist es zu verstehen, daß die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen unter sich befriedigend übereinstimmen, ohne daß aber dadurch eine Gewähr für die Ausschaltung von Versuchsfehlern gegeben ist.

Es ergab eine Kobaltoxydprobe bei der Reduktion im Wasserstoffstrom:

		Co : CoO
2,1211 g CoO	1,6670 g Co	0,7859
2,0241	1,5907	0,7859
2,1226	1,6673	0,7855
1,9947	1,5678	0,7860
3,0628	2,4078	0,7861

Das so gewonnene Kobalt wurde nun von neuem in Nitrat übergeführt, dieses durch Umkristallisieren gereinigt und durch Erhitzen wiederum in Kobaltooxyd verwandetl. Es ergaben:

		Co : CoO
2,1167 g CoO	1,6638 g Co	0,7860
1,7717	1,3924	0,7859
1,7852	1,4030	0,7859

Das so gewonnene Kobaltmetall wurde nochmals über das Nitrat gereinigt und in Kobaltoxyd verwandelt. Es ergaben:

1,6878 g CoO	1,3264 g Co	0,7859
2,2076	1,7350	0,7859

Irgendwelche Unterschiede zwischen diesen drei Fraktionen sind nicht festzustellen, so daß man wohl auf denselben Reinheitsgrad schließen muß. Eine neue Probe Kobaltooxyd von anderer Herkunft ergab folgende Werte:

2,6851 g CoO	2,1104 g Co	0,7860
2,1461	1,6868	0,7860

Eine dritte neue Probe endlich ergab:

3,4038 g CoO	2,6752 g Co	0,7860
2,2778	1,7901	0,7859
2,1837	1,7163	0,7860

Der Mittelwert des Verhältnisses Co:CoO aus sämtlichen 15 Proben ist 0,78586, aus dem sich ergibt Co = 58,7. Für Nickel erhielt Russell fast denselben Wert im Gegensatz zu Schneider, der Co und Ni verschiedene Atomgewichte zuerteilte.

Um sein Ergebnis noch weiter zu sichern, löste Russell im Jahre 1869[18]) reines metallisches Kobalt und Nickel in Salzsäure auf und bestimmte das Volumen des entwickelten Wasserstoffs, ein Verfahren, das jedoch infolge der Absorption des Gases in den Flüssigkeiten, der Temperatur- und Druckschwankungen usw. merkliche Versuchsfehler in sich schließt. Es ergaben:

		100 g Co ergeben
0,1958 Teile Co der Probe I	321,35 ccm H_2	3,395 g H_2
0,1905	312,95	3,398
0,1946	319,63	3,397
0,2002	328,96	3,398

Kobaltprobe II ergab:

0,1996	328,43	3,403
0,2000	329,55	3,401
0,1721	290,17	3,401

Literatur S. 22.

Kobaltprobe III ergab:

0,1877	308,97	3,404
0,1935	318,60	3,405

Kobaltprobe IV ergab:

0,1909	314,73	3,410
0,1834	305,40	3,407
		Mittel 3,4017

Die Abweichungen von diesem Mittelwerte sind sehr erheblich und gehen bis 1:200! Sicherlich ein Zeichen, wie unvollkommen dieses Verfahren ist. Das benutzte Litergewicht des Wasserstoffs ist nicht angegeben, so daß eine Umrechnung mit den heutigen Werten nicht möglich ist. Mit dieser Unbestimmtheit ergibt sich Co = 58,8.

Das nach demselben Verfahren bestimmte Atomgewicht des Nickels findet Russell jetzt nicht gleich, sondern kleiner als das des Kobalts.

Inzwischen hatte sich Sommaruga[15]) im Jahre 1866 der allgemeinen Frage zugewendet, ob zwei verschiedene Elemente dasselbe Atomgewicht besitzen könnten; denn es wurde in jener Zeit von verschiedenen Forschern im Anschluß an einen Gedanken von Berzelius, Dumas u. a. behauptet, daß Cerium und Lanthan, Ruthenium und Rhodium, Platin und Iridium, und schließlich auch Kobalt und Nickel identische Atomgewichte besäßen. Um ein möglichst reines und vor allem nickelfreies Kobaltsalz zu bekommen, ging Sommaruga vom Chloro-pentammin-kobalti-chlorid $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ aus, das beim Nickel kein Analogon findet, das wasserfrei kristallisiert und vor allem ziemlich wärmebeständig ist. Er trocknete dieses Salz bei 110°, wodurch es jedoch nach unserer heutigen Kenntnis für Atomgewichtsbestimmungen nicht genügend wasserfrei wird, brachte es zur Wägung und reduzierte es bei hoher Temperatur im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt. Es ergaben:

		$Co : [ClCo(NH_3)_5]Cl_2$
0,6656 g Substanz	0,1588 g Co	0,2386
1,0918	0,2600	0,2381
0,9058	0,2160	0,2385

Eine zweite Probe ergab:

1,5895	0,3785	0,2381
2,9167	0,6957	0,2385
1,8390	0,4378	0,2381
2,5010	0,5986	0,2381
		Mittel 0,23827

Das von Sommaruga gewählte Verfahren ist im Prinzip gut, und ist später zur Reinigung des Kobalts noch häufig mit Erfolg verwendet worden. Indessen lassen sich die absorbierten und okkludierten Feuchtigkeitsspuren durch Erwärmen auf 110° nicht entfernen und erklären so das hohe Atomgewicht und die unregelmäßigen Abweichungen, die bis zu 1:1000 gehen. Mit Cl = 35,457, N = 14,008 und H = 1,008 folgt Co = 59,9, ein Wert, der sicherlich zu hoch ausgefallen und merklich größer als das gleichzeitig von Sommaruga bestimmte Atomgewicht des Nickels ist.

Auch Cl. Winkler[16]) ging von der Frage nach der Gleichheit der Atomgewichte von Kobalt und Nickel aus und suchte diese Werte im Jahre 1867 dadurch genau zu bestimmen, daß er gewogene Mengen dieser beiden Metalle

Literatur S. 22.

auf Lösungen von Goldchlorid einwirken ließ und die Mengen abgeschiedenen Goldes zur Wägung brachte. Das reine Kobaltmetall erhielt Winkler, indem er Chloro-pentammin-kobalti-chlorid mehrere Male umkristallisierte und zu metallischem Kobalt reduzierte. Es lieferten:

		Co : Au
0,5890 g Co	1,3045 g Au	0,4515
0,3147	0,6981	0,4508
0,5829	1,2913	0,4514
0,5111	1,1312	0,4518
0,5821	1,2848	0,4531
	Mittel	0,45172

Die Abweichungen sind recht beträchtlich und gehen bis 1:500, was darauf zurückzuführen ist, daß die Ausfällung des Goldes nicht völlig quantitativ erfolgt und im ausgeschiedenen Golde häufig noch etwas Kobalt enthalten ist. Unter Berücksichtigung des nur mäßig genau bekannten Atomgewichtes des Goldes 197,2 ergibt sich Co = 59,8, ein Wert, der mit dem von Winkler gleichzeitig bestimmten Atomgewichte des Nickels nahe zusammenfällt. Winkler glaubte daher, die Gleichheit beider Atomgewichte nachgewiesen zu haben.

In demselben Jahre hat auch Weselsky[19]) nach demselben Verfahren einen einzigen Versuch angestellt und mit 0,559 g Kobalt 1,241 g Gold ausgeschieden, woraus sich ergibt Co = 59,2, ein Wert, der auch nicht viel Zutrauen verdient.

Weselsky hat auch noch andere Verfahren durchgeführt, die aber auch nur von geringem Werte sind, da er von Substanzen ausging, die recht verwickelt zusammengesetzt waren und deren Reinheit in keiner Weise festgestellt und geprüft werden konnte. Er reduzierte das Ammoniumsalz der Kobalticyanwasserstoffsäure in der Hitze mit Wasserstoff und wog das zurückbleibende Kobaltmetall, dessen Freiheit von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff mehr als fraglich ist. Es ergaben:

		Co : $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$
0,7575 g $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$	0,1160 g Co	0,2191
0,5143	0,1130	0,2197
	Mittel	0,2194.

Mit C = 12,000 ergibt sich Co = 59,1.

Ferner reduzierte Weselsky das Anilinsalz derselben Säure in gleicher Weise, und es ergaben:

		Co : $(C_6H_5NH_3)_3[Co(CN)_6]$
0,8529 g $(C_6H_5NH_3)_3[Co(CN)_6]$	0,1010 g Co	0,1184
0,6112	0,0723	0,1183
0,7140	0,0850	0,1191
0,9420	0,1120	0,1189
	Mittel	0,11867,

woraus sich ergibt Co = 59,0.

Mit ähnlich unzureichenden Substanzen suchte 1871 Lee im Laboratorium von Wolcott Gibbs[20]) die Frage nach den Atomgewichten von Kobalt und Nickel zu entscheiden. Er ging von den Strychnin- und Brucinsalzen der Kobalticyanwasserstoffsäure aus, die er durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zum metallischen Kobalt reduzierte. Das Ausgangsmaterial enthält sehr viel Kristallwasser und ist schon deswegen nicht in genügend definiertem Zustande zu erhalten. Ferner liegt beim Erhitzen derartiger kohlenstoffhaltiger Kobaltsalze die Gefahr der Bildung von Kobaltkarbiden vor, die das Kobaltmetall verunreinigen. Für

Literatur S. 22.

eine genaue Atomgewichtsbestimmung reichen diese Versuche nicht aus; wohl aber sind sie geeignet, die Frage nach der Gleichheit der Atomgewichte von Kobalt und Nickel zu beantworten, da die entsprechenden Nickelsalze in gleicher Weise untersucht worden sind. Es lieferten:

		$Co : (C_{23}H_{27}O_4N_2)_3[Co(CN)_6] \cdot 10H_2O$
0,4097 g Brucinsalz	0,0154 g Co	0,0376
0,3951	0,0147	0,0372
0,5456	0,0204	0,0374
0,4402	0,0165	0,0375
0,4644	0,0174	0,0375
0,4027	0,0151	0,0375
		Mittel 0,03745,

woraus sich ergibt Co = 59,2.

Ferner ergaben:

		$Co : (C_{21}H_{22}O_2N_2)_3[Co(CN)_6] \cdot 4H_2O$
0,4255 g Strychninsalz	0,0195 g Co	0,0458
0,4025	0,0185	0,0460
0,3733	0,0170	0,0455
0,4535	0,0207	0,0456
0,2753	0,0126	0,0458
0,1429	0,0065	0,0455
		Mittel 0,04570,

woraus sich ergibt Co = 59,1.

Die Übereinstimmung dieser beiden Versuchsreihen in sich ist sehr gering und geht bis auf 1:100 herab!

Lee hat daher auch noch das Chloro-pentammin-kobalti-chlorid dargestellt, durch Umkristallisieren gereinigt und im Wasserstoffstrome zu metallischem Kobalt reduziert, wie es bereits Sommaruga[15]) gemacht hatte. Es ergaben:

		$Co : [ClCo(NH_3)_5]Cl_2$
0,9472 g Substanz	0,2233 g Co	0,2358
0,8903	0,2100	0,2359
0,6084	0,1435	0,2359
0,6561	0,1547	0,2358
0,6988	0,1647	0,2357
0,7010	0,1653	0,2358
		Mittel 0,23582.

Die Schwankungen in dieser Reihe sind geringer als in den beiden vorhergehenden und gehen nur bis 1:2000, so daß der hieraus abgeleitete Wert von größerem Gewichte als die beiden vorherigen ist. Es berechnet sich Co = 59,1, ein Wert, der erheblich kleiner ist, als der von Sommaruga nach demselben Verfahren bestimmte. Das gleichzeitig von Lee bestimmte Atomgewicht des Nickels wurde um eine Einheit kleiner gefunden.

Auch Cl. Zimmermann[22]) geht 1886 von der noch immer unentschiedenen Frage aus, ob Kobalt und Nickel gleiches oder verschiedenes, ganzes oder gebrochenes Atomgewicht besitzen. Allerdings spricht die Stellung der beiden Metalle im periodischen System, dessen Bedeutung für derartige Fragen immer mehr hervortritt, für verschiedene Atomgewichte, aber auch dafür, daß das des Kobalts kleiner als das des Nickels sein müßte, im Gegensatz zu den meisten experimentellen Befunden. Zimmermann stellt sich die reinen Oxyde beider Metalle her und reduziert sie im Wasserstoffstrom zum Metall, ein Verfahren, das durch seine scheinbare Einfachheit und Zweckmäßigkeit auf den ersten Blick

Literatur S. 22.

besticht. Wie indessen später Richards und Baxter[40]) zeigten, ist es nicht möglich, ein genügend reines und konstant zusammengesetztes Kobaltooxyd darzustellen. Zimmermann verwendete große Sorgfalt auf die Reinigung seines Materials, indem er die Nickel- und Kobaltsalze zuerst mit reinem alkalifreiem Quecksilberoxyd ausfällte uud dann das Kobalt durch Überführung in das Kaliumkobaltihexanitrit vom Nickel befreite. Dieses Kobaltsalz wurde dann aufgelöst, worauf das Kobalt elektrolytisch abgeschieden, in Salzsäure gelöst, wiederum durch alkalifreies Quecksilberoxyd ausgefällt und durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom in Kobaltooxyd übergeführt. Zimmermann hat im Gegensatz zu dem vorgehenden Forschern erheblich größere Mengen in Arbeit genommen in der Annahme, dadurch die Genauigkeit seiner Messungen zu steigern. Es ergaben:

		Co : CoO
6,3947 g CoO	5,0284 g Co	0,78634
6,6763	5,2501	0,78638
5,6668	4,4560	0,78633
2,9977	2,3573	0,78637
8,7446	6,8763	0,78635
3,2625	2,5655	0,78636
6,3948	5,0282	0,78630
8,2156	6,4606	0,78638
9,4842	7,4580	0,78636
9,9998	7,8630	0,78632
	Mittel	0,786349.

Daraus ergibt sich Co = 58,89.

Das von Zimmermann zu gleicher Zeit nach demselben Verfahren gefundene Atomgewicht des Nickels ergab sich zu 58,70. Hier dürfte wohl zum ersten Male der einwandfreie Nachweis erbracht worden sein, daß Kobalt und Nickel verschiedene Atomgewichte besitzen und daß dasjenige des Kobalts größer als das des Nickels ist. Die Zimmermannsche Untersuchung ist von allen bisher besprochenen die beste und zuverlässigste.

Eine Untersuchung von P. Schützenberger[30]) aus dem Jahre 1892 verdient nur deshalb Erwähnung, weil darin nachgewiesen wird, daß sich die Zusammensetzung von Kobalt- und Nickeloxyd bereits bei gelindem Glühen durch Sauerstoffabgabe deutlich ändert. Ein Versuch Schützenbergers, bei dem 3,491 g CoO beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 2,757 g Co lieferten und so ein Atomgewicht Co = 60,1 ergeben, ist ohne Bedeutung.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen hatte sich deutlich ergeben, daß das Kobaltatom etwas schwerer als das Nickelatom ist. Da wurde 1889 von G. Krüss[23]) eine Frage von erheblicher Bedeutung für die Atomgewichte dieser beiden Metalle aufgeworfen, nämlich die Frage nach ihrer Homogenität und Reinheit. Er vermutete, daß beiden Metallen noch ein drittes unbekanntes und ihnen chemisch sehr ähnliches beigemischt sei, das die wahren Atomgewichte verfälsche und dem man bald den Namen Gnomium gab. Krüss selbst beschäftigte sich im Verein mit Schmidt[23]) mit der fraktionierten Zerlegung von Nickelsalzen und veranlaßte H. Remmler[29]), im gewöhnlichen Kobalt nach dem neuen vermuteten Metall zu suchen. Remmler fällte 1200 g Kobaltchlorid mit Natriumhypobromit als Kobaltioxydhydrat, wusch den Niederschlag solange, bis kein Halogen mehr nachzuweisen war, verteilte ihn auf zwei Kolben und extrahierte ihn $^3/_4$ Jahre lang mit 10 l Ammoniumhydroxydlösung so daß er 25 Fraktionen erhielt. Jeder dieser Auszüge wurde nach langwierigen Reinigungsverfahren in Kobaltnitrat übergeführt, das durch Erhitzen im Kohlen-

Literatur S. 22.

dioxydstrom in Kobaltoxyd verwandelt wurde. Abgewogene Mengen dieses Oxyds wurden dann im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reduziert. Die erste Fraktion hat Remmler nicht berücksichtigt. Es ergaben die verschiedenen Fraktionen:

			Co : CoO
2	0,09938 g CoO	0,07837 g Co	0,78859
3	0,15021	0,11814	0,78650
4	0,22062	0,17360	0,78687
5	0,39011	0,30681	0,78647
6	0,28820	0,22661	0,78629
7	0,34304	0,26968	0,78615
8	0,43703	0,34321	0,78532
9	0,91477	0,71864	0,78560
10	0,63256	0,49661	0,78508
11	0,32728	0,25701	0,78529
12	0,38042	0,29899	0,78595
13	0,16580	0,13027	0,78571
14	1,01607	0,79873	0,78610
15	1,31635	1,03545	0,78661
16	0,91945	0,72315	0,78650
17	0,53100	0,41773	0,78668
18	0,82381	0,64728	0,78572
19	0,81139	0,63754	0,78574
20	0,76698	0,60292	0,78610
21	1,13693	0,89412	0,78643
22	2,00259	1,57495	0,78646
23	1,04629	0,82185	0,78549
24	0,48954	0,38466	0,78576
25	0,69152	0,54326	0,78560
		Mittel	0,786125

Daraus berechnet sich Co = 58,8.

In dem Verhältnis Co : CoO ist ein kleiner Gang unverkennbar, indem dieser Wert in der 10. Fraktion durch ein Minimum hindurchgeht, um dann gegen das Ende hin noch einmal abzunehmen. Indessen müßte der Gang beim Heraus- oder Hineinfraktionieren des unbekannten Begleitelementes sich durch sämtliche Fraktionen gleichmäßig ändern, nicht aber durch ein Minimum oder Maximum hindurchgehen. Es liegt also kein Anzeichen einer Abtrennung eines Begleitelementes vor. Wohl aber müssen wir Verunreinigungen durch Alkalien und durch Kieselsäure annehmen, die bei den häufigen Trockenoperationen in Glas- und Porzellanschalen in die Kobaltsalze hineingekommen und von Remmler nicht weiter beachtet worden sind. Daß Kobaltoxyd wegen seiner etwas wechselnden Zusammensetzung als Ausgangsstoff wenig für Atomgewichtsbestimmungen geeignet ist, wurde schon bei Russell und bei Zimmermann hervorgehoben. Dem Remmlerschen Werte kann daher kein größeres Gewicht beigelegt werden. Die Ergebnisse der entsprechenden Fraktionierung von Nickelsalzen hatten Krüss und Schmidt ebenfalls zu dem Schlusse geführt, daß in ihrem Nickel ein fremdes Begleitmetall enthalten sei. Indessen wies Cl. Winkler[31]) mit Recht darauf hin, daß auch hier Verunreinigungen aus den Glasapparaten die Schuld an den wechselnden Atomgewichten trügen. So ist denn in keiner Weise ein Beweis für das Vorhandensein des Kobalt- und Nickelbegleiters Gnomium erbracht worden. Die Remmlerschen Versuche kranken vielmehr daran, daß sich während der Reinigung der Kobaltsalze kleine Mengen von Alkalisalzen und Kieselsäure eingeschlichen haben und daß das verwendete Verfahren der Atomgewichtsbestimmung nicht einwandfrei gewesen ist. Beachtenswert ist

Literatur S. 22.

jedoch, daß auch Remmler ein etwas höheres Atomgewicht für Kobalt fand, als Krüss und Schmidt nach demselben Verfahren für Nickel festgestellt hatten.

G. Krüss war auf Grund seiner Versuche so fest von dem Vorhandensein eines neuen Elementes im Kobalt und Nickel überzeugt, daß er sogar ein Patent[26]) auf die Gewinnung des neuen weißen Oxydes nahm, dessen Metall zu 2% im Nickel enthalten sein sollte. Indessen sprachen sich nicht nur Cl. Winkler[27]), sondern auch Fleitmann[24]) und L. de Koninck[25]) gegen die Beweiskraft der Krüssschen Versuche aus und bestritten mit Recht die Existenz des vermuteten Metalles Gnomium.

Die Frage der Homogenität von Kobalt und Nickel ist inzwischen von Aston[48]) in anderer Weise eindeutig entschieden worden. Er konnte mit seinem Massenspektrographen nachweisen, daß Kobalt ein Reinelement ist (vgl. S. 22 u. 26), Nickel aber aus zwei Isotopen besteht, die chemisch jedoch identisch sind.

Einen großen Fortschritt in der Lösung der Frage nach den Atomgewichten von Kobalt und Nickel haben wir dann den eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen von Cl. Winkler zu verdanken. Im Jahre 1889 hatte er[27]) geschrieben: „Das inzwischen erstandene Gesetz in der Periodizität der Elemente macht es nun allerdings wahrscheinlich, daß zwischen den Atomgewichten von Kobalt und Nickel eine kleine Abweichung besteht", und er versuchte diesen Unterschied nach neuen Verfahren festzulegen. Er ging noch einmal von der Einwirkung von metallischem Kobalt und Nickel auf Salze edlerer Metalle aus, die ihn im Jahre 1867[16]) gleiche Atomgewichte für beide Metalle ergeben hatte. Er schied jetzt das Kobalt elektrolytisch in einer Platinschale ab, gab einen Überschuß von neutralem Silbersulfat und etwas Wasser hinzu, so daß das Kobalt in Lösung ging und dafür die äquivalente Menge Silber ausgeschieden wurde. Es ergaben:

		Co : 2 Ag
0,2549 g Co	0,9187 g Ag	0,27746
0,4069	1,4691	0,27697
	Mittel	0,277245.

Daraus ergibt sich Co = 59,8, ein Wert, der sicherlich zu hoch ist. Eine nähere Prüfung des ausgeschiedenen Silbers zeigte auch, daß in der ersten Probe noch 0,5 mg, in der zweiten 0,2 mg Kobalt enthalten waren. Selbst bei Einrechnung dieser nichtumgesetzten Kobaltmengen bleibt der errechnete Wert gegenüber den besten bisherigen Bestimmungen zu hoch, so daß ihm Winkler selbst keine Bedeutung beimaß und sich anderen Verfahren zuwandte. Ebensowenig kommt ein Versuch von G. Schroeder[28]) in Frage, der im Jahre 1889 im Laboratorium von Finkener ausgeführt wurde und von Winkler erwähnt wird. Hier wurden von 2,5771 g Co 5,5970 g Gold ausgefällt, was einem Atomgewichte von Co = 60,5 entspricht, ein Wert, der ohne jede Bedeutung für uns ist.

Cl. Winkler[32]) wandte sich nun der gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Chlorgehaltes im reinsten Kobaltchlorid zu, ein Verfahren, das in andern Händen nach Erkennung und Festlegung mehrerer Fehlerquellen endlich zu dem gewünschten Erfolge geführt hat. Winkler schlug Kobalt wiederum auf elektrolytischem Wege in einer Platinschale nieder, wusch sorgfältig mit Wasser aus und trocknete mit Alkohol und Äther. Dann wurde das gewogene Kobalt in reinster Salzsäure aufgelöst und das entstandene Kobaltchlorid eingedampft und bei 150° getrocknet, so daß es wasserfrei wurde. Dieses Kobaltchlorid wurde in Wasser gelöst, wobei eine geringe Menge ungelöst blieb, die abfiltriert, in Säure gelöst und elektrolytisch auf Kobalt analysiert wurde. Diese Kobaltmenge

Literatur S. 22.

wurde in Rechnung gestellt, worauf das Chlor der Kobaltchloridlösung mit Silbernitrat gefällt und zur Wägung gebracht wurde. Es ergaben:

		Co : 2 AgCl
0,3458 g Co	1,6596 g AgCl	0,2084
0,3776	1,8105	0,2086
0,4493	2,1521	0,2088
0,4488	2,1520	0,2086
0,2856	1,3683	0,2087
0.2648	1,2768	0,2089
	Mittel	0,20867.

Die Abweichungen gehen bis 1 : 1000, so daß trotz der sorgfältigen Durchführung der Versuche merkliche Fehlerquellen darin enthalten sein müssen, die dann von Th. W. Richards[39, 40]) später eingehend erforscht worden sind. Aus dem gefundenen Verhältnis ergibt sich Co = 59,82.

Eine Bestätigung dieses Wertes suchte Winkler noch durch die maßanalytische Bestimmung des Chlors im Kobaltchlorid zu erbringen. Wiederum stellte er aus elektrolytisch abgeschiedenem Kobalt durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen wasserfreies neutrales Kobaltchlorid her, das er in Wasser auflöste und dessen unlöslichen Rückstand von basischem Salze er entfernte und in Rechnung stellte. Das gelöste Kobaltchlorid wurde mit Pottasche umgesetzt, der Niederschlag von Kobaltkarbonat entfernt und die kaliumchloridhaltige Lösung mit einer bekannten Silbernitratlösung nach Volhard titriert, ein Verfahren, das den modernen Ansprüchen nicht genügt. Überraschend ist es, daß Winkler den Silbergehalt bis auf sieben Dezimalen angibt, die Kobaltmengen bis auf sechs, obgleich er nicht einmal den Auftrieb der Luft berücksichtigt. Es entsprechen:

		Co : 2 Ag
0,177804 g Co	0,6418244 g Ag	0,2770
0,263538	0,9514642	0,2770
0,245124	0,8855780	0,2768
0,190476	0,6866321	0,2774
0,266706	0,9629146	0,2770
0,263538	0,9503558	0,2773
	Mittel	0,27708,

woraus sich ergibt Co = 59,78, ein Wert, der mit dem vorhergehenden zwar nahe übereinstimmt, aber infolge der fehlerhaften Verfahren wenig Zutrauen verdient. Daß das letztere Verfahren nicht einwandfrei ist, geht auch aus der dürftigen Übereinstimmung der sechs Titrationen hervor. Die Übereinstimmung geht nur bis zu 1 : 1000! Wiederum ist es aber von Wichtigkeit, daß Winkler das Atomgewicht des Kobalts immer höher als das des Nickels findet, das er nach demselben Verfahren bestimmt, so daß sich also die Versuchsfehler in beiden Fällen in gleicher Weise auswirken.

Indessen war Winkler noch immer nicht von der Zuverlässigkeit seiner Ergebnisse überzeugt und schlug deshalb noch ein anderes Verfahren ein. Wiederum wurde das Kobalt elektrolytisch auf Platin niedergeschlagen und gewogen. Dann wurde es mit einem bekannten Überschuß einer 0,1-n Lösung von Jod in Kaliumjodid behandelt, wodurch es als Kobaltjodid in Lösung ging. Der Überschuß an nicht verbrauchtem Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert, so daß sich das Verhältnis Co : J ergab. Auffallenderweise wird hier das Kobalt nur auf vier Dezimalen abgewogen, während die Jodmenge bis zur sechsten Dezimale ausgerechnet wird. Es entsprachen:

Literatur S. 22.

		Co : 2 J
0,4999 g Co	2,128837 g J	0,2348
0,5084	2,166750	0,2346
0,5290	2,254335	0,2347
0,6822	2,908399	0,2346
0,6715	2,861617	0,2347

in einer zweiten Versuchsreihe verbrauchten:

0,5185 g Co	2,209694 g J	0,2346
0,5267	2,246037	0,2345
0,5319	2,268736	0,2344
	Mittel	0,23462,

woraus sich mit J = 126,926 ergibt Co = 59,56, wiederum höher, als der gleichzeitig nach demselben Verfahren bestimmte Wert für Nickel. Indessen ist auch dieses titrimetrische Verfahren für Atomgewichtsbestimmungen nicht genügend genau.

Aus den bisher erörterten Untersuchungen war immer klarer hervorgegangen, daß die Reinheit der verwendeten Kobaltsalze sehr schwer zu erreichen war und daß die verwendeten Verfahren noch immer mit Fehlerquellen behaftet waren. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, ist die im Jahre 1895 ausgeführte Untersuchung von Hempel und Thiele[33]) als ein großer und grundlegender Fortschritt zu bezeichnen. Ähnlich wie Remmler suchten sie Kobaltchlorid durch fraktionierte Fällung mit Kalilauge zu zerlegen, fanden aber zwischen den Atomgewichten ihrer 22 Fraktionen keinen merklichen Unterschied und schließen daher mit Recht, daß das Remmlersche Verfahren nicht zuverlässig gewesen ist. Sie reinigen weiterhin ihre Kobaltsalze durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Kaliumnitrit, Ammoniak und Ammoniumsulfid, scheiden es als Kobaltsulfid ab, waschen sorgfältig aus, lösen in Salpetersäure und führen dann in Kobaltoxyd über. Hempel und Thiele sind die ersten, die ihre Wägungen auf den luftleeren Raum beziehen, die die Löslichkeit des Chlorsilbers in Rechnung zu stellen suchen und auch andere Fehlerquellen berücksichtigen.

In einer ersten Versuchsreihe reduzieren sie ihr reines Kobaltoxyd im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt. Es ergaben:

		Co : CoO
0,90068 g CoO	0,24429 g Co	0,78664
0,79159	0,21445	0,78686
1,31558	0,35716	0,78648
	Mittel	0,78666

Daraus ergibt sich Co = 59,00, ein Wert, der um ein Geringes höher liegt als die nach dem gleichen Verfahren gewonnenen Werte von Russell, von Zimmermann und von Remmler. Auf den Fehler in diesem Verfahren, nämlich auf die nicht genügend definierte Zusammensetzung des Kobaltoxyds, ist bereits mehrere Male hingewiesen worden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verhältnis Co:Cl bestimmt, ein Verfahren, das auch schon Winkler und andere benutzt hatten. Wahrscheinlich hatte aber Winkler in seinem wasserfreiem Kobaltchlorid etwas basisches Chlorid gehabt, das sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung dieses Salzes infolge der wenn auch nur geringen Hydrolyse in der Hitze leicht bildet und das zum Teil wohl der unlösliche Rückstand war, den Winkler beim Auflösen seines wasserfreien Chlorides beobachtet hatte. Um die Bildung dieses störenden basischen Rückstandes zu vermeiden, erhitzten Hempel und Thiele ihr Hexahydrat

Literatur S. 22.

in einem Chlorwasserstoffstrome und konnten so trockenes, reines Kobaltchlorid gewinnen. Sie gingen von einer gewogenen Menge reinsten metallischen Kobalts aus, lösten dieses in Salzsäure und erhitzten im Chlorwasserstoffstrome zur Trockene, worauf die Gewichtszunahme an Chlor durch Wägung bestimmt wurde. Dann wurden vier derartige Kobaltchloridproben in Wasser gelöst und das Chlor als Silberchlorid gefällt, das wiederum gewogen wurde.

0,7010 g Co entsprechen	0,8453 g Cl		
0,3138	0,3793		
0,2949	0,3562	entsprechen	1,4340 g AgCl
0,4691	0,5657		2,2812
0,5818	0,7026		2,8303
0,5763	0,6947		
0,5096	0,6142		2,4813

Hieraus ergeben sich die Verhältnisse:

Co : 2 Cl	Co : 2 AgCl
0,82929	—
0,82731	—
0,82791	0,20565
0,82924	0,20564
0,82807	0,20556
0,82957	—
0,82970	0,20538
0,82873	0,20556

Die Abweichungen in der ersten Reihe sind nicht unbeträchtlich und gehen bis zu 1 : 1000; die Übereinstimmung in der zweiten Reihe ist etwas besser, genügt aber auch nicht den modernen Ansprüchen. Aus dem Verhältnis Co : Cl berechnet sich

Co = 58,77,

aus dem Verhältnis Co : AgCl Co = 58,93.

Trotz der großen Sorgfalt, die Hempel und Thiele in dieser Untersuchung nach allen Seiten hin aufgewendet haben, muß man doch erheblichen Zweifel an der genügenden Reinheit des verwendeten Kobaltchlorids haben. Es ist auf dem eingeschlagenen Wege nach den Untersuchungen von Richards und seinen Mitarbeitern nicht möglich, ein völlig wasserfreies Salz zu gewinnen. Immerhin war durch die sorgfältigen Untersuchungen von Hempel und Thiele der Weg für die mustergültigen Atomgewichtsbestimmungen von Richards und Baxter vorgezeichnet worden. Sie schlugen dieselben Verfahren ein, die sie schon bei der Bestimmung der Atomgewichte von Magnesium und Zink benutzt hatten und die sie nun bei der Untersuchung des Nickels noch eingehender ausarbeiteten. Die beim Nickel gewonnenen Erfahrungen kamen dann dem Kobalt zugute.

In einer ersten Versuchsreihe von Richards und Baxter[36]) wurde 1898 das Kobaltbromid untersucht, das sich unter den von Richards ausgearbeiteten Bedingungen in größter Reinheit herstellen läßt. Das Kobalt wurde über das Kaliumkobaltihexanitrit oder über das Chloro-pentammin-kobalti-chlorid oder durch ein aus beiden kombiniertes Verfahren gereinigt und vom Nickel getrennt. Dann wurde das Kobaltmetall elektrolytisch abgeschieden, von Alkali befreit, in Salpetersäure gelöst, als Hydroxyd durch Ammoniak gefällt, und durch Erhitzen im Ammoniakstrom zu schwammigem Kobalt reduziert.

Drei so erhaltene schwammige Kobaltproben, die also frei von Alkali und auch von Kieselsäure waren, wurden dann durch Erhitzen im Brom-Bromwasserstoffstrom in Kobaltbromid verwandelt und im Porzellanrohr umsublimiert. Das verwendete Brom war besonders gereinigt. Zum Beweise wurde es durch Um-

Literatur S. 22.

setzung mit Ammoniak in Ammoniumbromid übergeführt, das dann mit 2,18679 g reinem Silber über Silbernitrat 3,80679 g Silberbromid lieferte. Daraus ergibt sich das Verhältnis Ag : Br = 100 : 57,444, während Cushmann[38]) 57,445 in Übereinstimmung mit dem von Stas gefundenen Werte erhalten hatte. Das verwendete Brom war also auch für Atomgewichtsbestimmungen genügend rein.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Kobaltbromid gelegt, denn „die tückischste aller Verunreinigungen in einer genauen quantitativen Arbeit ist das Wasser“, das aber Richards schon bei seinen Atomgewichtsbestimmungen des Zinks und Magnesiums zu vermeiden gelernt hatte. Das so durch Sublimation gewonnene Kobaltbromid war von hellgrüner Farbe, besaß die Dichte 4,909, löste sich in Wasser ohne jeden Rückstand und war völlig frei von Oxyd.

Es wurde nun das Kobaltbromid nach dem schon wiederholt beschriebenen Harvardverfahren in Silberbromid übergeführt, und die verbrauchte Menge Silber und die entstandene Menge Silberbromid bestimmt, alles auf den luftleeren Raum bezogen. In drei Vorversuchen wurde die zur Fällung des Broms notwendige Menge Silber bestimmt, damit bei den späteren, entscheidenden Versuchen kein Überschuß angewendet zu werden brauchte, der die nephelometrische Endbestimmung gestört hätte. Es entsprachen:

		$CoBr_2 : 2\,AgBr$
2,25295 g $CoBr_2$	3,86818 g AgBr	0,58243
2,88763	4,95732	0,58250
1,88806	3,24056	0,58263
	Mittel	0,582520

Schon diese drei Vorversuche stimmen bis auf 1 : 3000 überein und ergaben mit Br = 79,916 das Atomgewicht **Co = 58,958.**

Die endgültigen Bestimmungen nach diesem Verfahren wurden mit vier Kobaltbromidproben ausgeführt, die aus den drei schwammigen Kobaltproben hergestellt worden waren. Die vierte Probe war aus der dritten durch erneutes Umsublimieren gewonnen worden.

I.	1,33564 g $CoBr_2$	2,29296 g AgBr	1,31702 g Ag
	2,58129	4,43095	2,54585
	2,84382	4,88135	2,80449
	1,83722	3,15368	1,81170
	2,68584	4,61046	2,64879
II.	3,18990	5,47607	—
	2,88914	4,95943	2,84891
III.	2,32840	3,99706	2,29593
IV.	1,91703	3,29053	1,89033

Daraus berechnen sich:

	$CoBr_2 : 2\,AgBr$	$CoBr_2 : 2\,Ag$
	0,58250	1,01414
	0,58256	1,01392
	0,58259	1,01402
	0,58256	1,01409
	0,58255	1,01399
	0,58252	—
	0,58255	1,01412
	0,58253	1,01414
	0,58259	1,01413
Mittel	0,582550	1,014069

Die Ergebnisse der vier Kobaltbromidproben weichen voneinander so wenig ab, daß man sie als von gleicher Reinheit betrachten muß, und Richards

Literatur S. 22.

und Baxter ziehen mit Recht den Schluß, daß das Kobalt keinen Begleiter enthält und homogen zusammengesetzt ist. Aus dem Verhältnis $CoBr_2$: Ag berechnet sich **Co = 58,964,**
während sich aus dem Verhältnis $CoBr_2$: AgBr **Co = 58,969**
ergibt.

Daß diese Versuche sorgfältig durchgeführt worden sind, ergibt sich auch daraus, daß die insgesamt verbrauchte Silbermenge 18,16302 g Ag eine Silberbromidmenge 31,61642 g AgBr lieferte, die beide im Verhältnis 100 : 57, 448 stehen, während Cushmann[38]) in Übereinstimmung mit Stas 57,445 gefunden hatte. Ein methodischer Fehler lag demnach nicht vor.

Trotzdem suchten Richards und Baxter ihr Ergebnis noch durch ein anderes Verfahren sicherzustellen und reduzierten 1899 ihr reines Kobaltbromid im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt. Das Bromid wurde nach demselben Verfahren wie in der vorhergehenden Untersuchung hergestellt und im Porzellanrohr umsublimiert. Dann wurde es in einem Platinschiffchen in einem trockenem Gasstrom aus Stickstoff und Bromwasserstoff bei 400° getrocknet und nachher zur Wägung gebracht, worauf es im Wasserstoffstrom reduziert und als metallisches Kobalt zur Wägung gebracht wurde. Das so gewonnene Kobaltmetall enthielt nur Spuren von adsorbiertem Wasserstoff, denn 2,5 g dieses Kobalts ergaben bei der Oxydation im Sauerstoffstrom nur 0,2 mg Wasser, so daß die Wasserstoffmenge für die Wägungen nicht in Betracht kommt. Eine neue Fehlerquelle tauchte hier jedoch auf, da das Kobalt Spuren von Alkalibromid enthielt, die durch Auslaugen mit Wasser entfernt werden konnten und deren Bromgehalt als Silberbromid bestimmt und in Rechnung gestellt wurde. In dieser Versuchsreihe wurden wiederum drei Kobaltbromidproben verwendet, die wie früher über das Kaliumkobaltihexanitrit, über das Chloro-pentammin-kobalti-chlorid und über diese beiden Salze gereinigt worden waren.

Richards und Baxter[39]) bezeichnen die erste der folgenden Reihen nur als vorläufige Versuche. Da sie jedoch mit derselben Sorgfalt wie die endgültigen Bestimmungen durchgeführt worden sind, so besteht keine Veranlassung, sie geringer zu bewerten als diese. In den folgenden Tabellen sind die Kobaltbromidmengen und die Kobaltmengen nach Abzug der darin enthaltenen Alkalibromidmengen, die bei der Sublimation aus dem Porzellanrohr hineingekommen sind, angegeben, und zwar auf den luftleeren Raum umgerechnet.

			$Co : CoBr_2$
1. Versuchsreihe.			
I.	5,59023 g $CoBr_2$	1,50680 g Co	0,26954
	4,61518	1,24381	0,26950
	3,73398	1,00920	0,26948
	3,00135	0,80899	0,26954
2. Versuchsreihe.			
I.	5,32194	1,43428	0,26950
	7,50786	2,02321	0,26948
II.	2,32630	0,62677	0,26943
	7,44694	2,00736	0,26956
3. Versuchsreihe.			
III.	5,10891	1,37721	0,26957
	6,41339	1,72850	0,26951
	6,59805	1,77876	0,26959
	3,02854	0,81606	0,26953
		Mittel	0,269519

Daraus ergibt sich **Co = 58,972.**

Literatur S. 22.

Die geringen Mengen von Verunreinigungen in Form von Natriumbromid, die nachgewiesen und in Rechnung gestellt worden waren, bringen eine kleine Unsicherheit in diese Ergebnisse hinein, die durch ein drittes Verfahren beseitigt werden sollte. Richards und Baxter[40]) reduzierten daher im Jahre 1899 Kobaltchlorid und Kobaltoxyd zu metallischem Kobalt. Das Kobaltchlorid wurde durch Erhitzen des Chloro-pentammin-kobalti-chlorids gewonnen, enthielt aber, wie sich schließlich zeigte, geringe Mengen von Ammonium- und Alkalichlorid und außerdem wurde noch etwas Kieselsäure aufgefunden, die in die vorhergehenden Versuche eine neue, wenn auch sehr geringe Unsicherheit hineinbrachten und das gefundene Atomgewicht etwas zu hoch erscheinen lassen können. Es ergaben:

		$Co : CoCl_2$
4,16483 g $CoCl_2$	1,89243 g Co	0,45438
2,30512	1,04723	0,45431
	Mittel	0,454345

Daraus ergibt sich Co = 59,05, ein Wert, der erheblich weniger Vertrauen als die vorhergehenden verdient.

Schließlich haben Richards und Baxter noch die Reduktion des Kobaltoxyds untersucht, ein Verfahren, das zwar theoretisch als das beste aller Verfahren bezeichnet werden muß, das auch schon wiederholt angewendet worden ist, aber bisher zu keinem einwandfreien Ergebnisse geführt hatte. Reines Kobaltnitrat wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, das dann durch Erhitzen im Platintiegel in das schwarze Oxyd CoO übergeführt wurde. Indessen zeigte eine eingehende Prüfung dieses Oxydes, daß es sich nicht mit genügend konstanter Zusammensetzung herstellen läßt und daher für Atomgewichtsbestimmungen wenig geeignet ist; „denn eine Substanz, deren Zusammensetzung bei so wenig veränderten äußeren Bedingungen in so weiten Grenzen schwankt, ist offenbar für die Zwecke einer exakten Untersuchung in keiner Weise geeignet". Kobaltoxyd erwies sich als hygroskopisch und enthielt kleine Mengen von höheren Oxyden. Dadurch erklären sich nun auch die schwankenden Ergebnisse von Russell[14]), von Zimmermann[22]), von Schützenberger[30]) und von Hempel und Thiele[33])

Im Jahre 1906 hat Baxter[43]) zusammen mit Coffin noch einmal versucht, das Atomgewicht des Kobalts genau zu bestimmen, und zwar haben sie nach dem Harvardverfahren mit Kobaltchlorid gearbeitet. Um die Verunreinigungen bei der Herstellung des Kobaltchlorides durch Aufnahme von Alkalichlorid aus dem Glas und Porzellan der Apparatur zu vermeiden, wurde diesmal in Quarz gearbeitet, wodurch allerdings die Aufnahme von Spuren Siliciumdioxyd in den Kreis der Möglichkeit gerückt wurde. Das Kobalt wurde über das Chloro-pentammin-salz gereinigt, das durch Erhitzen auf 200° in Kobaltchlorid mit etwas Ammoniumchlorid verwandelt wurde. Durch Erhitzen dieses Gemisches im Chlorwasserstoffstrom wurde das Ammoniumchlorid vollständig vertrieben, worauf das Chlorid in Sulfat verwandelt wurde, aus dem das Kobalt elektrolytisch abgeschieden und durch Auflösen in Salzsäure in Kobaltchloridhexahydrat übergeführt wurde. Durch vorsichtiges Erhitzen dieses Hexahydrates auf 50° wurde ein Teil des Kristallwassers ausgetrieben, ohne daß das Salz zusammenschmolz. Der Rest wurde bei 400° im Quarzrohr im Chlorwasserstoffstrom ausgetrieben, so daß reinstes, vor allem völlig wasserfreies Kobaltchlorid zurückblieb. Abgewogene Mengen dieses Chlorides wurden in 250 ccm Wasser gelöst, wobei jedoch kleine Mengen eines unlöslichen Rückstandes (2—10 mg, meistens Oxyd) zurückblieben, die zurückgewogen und in Rechnung gestellt wurden. Dann wurde die zur Fällung notwendige Menge Silber berechnet, in Salpetersäure aufgelöst und

Literatur S. 22.

hinzugegeben, worauf der ausgeschiedene Silberchloridniederschlag 3 Tage im roten Lichte stehen blieb und die Lösung klar geworden war. Mittels des Nephelometers wurde dann auf überschüssiges Silber oder Chlor geprüft und auf Äquivalenz eingestellt. Zum Schlusse wurde 0,1 g überschüssiges Silbernitrat hinzugegeben, damit das Silberchlorid vollständig ausgefällt wurde; dann wurde im Goochtiegel abfiltriert, 5 Stunden auf 180° erhitzt und gewogen. Das noch in Lösung befindliche Silberchlorid wurde nephelometrisch bestimmt und hinzugerechnet.

Ein Beweis für die Reinheit des verwendeten Silbers sowie für das Fehlen jeglicher Okklusion des Silberchlorids ergibt sich daraus, daß die insgesamt verbrauchten Silbermengen von 29,46524 g Ag insgesamt 39,14905 g AgCl lieferten, was einem Verhältnis von 100: 132,865 entspricht, während Richards und Wells 132,867 gefunden hatten. Ein methodischer Fehler im Verfahren lag also nicht vor.

Zur Analyse wurden zwei Kobaltchloridproben verwendet, und zwar wurde die zweite dadurch gewonnen, daß die erste noch einmal nach dem soeben beschriebenen Verfahren gereinigt wurde.

	$CoCl_2$	Ag	AgCl
I.	1,09959 g $CoCl_2$	1,82671 g Ag	2,42676 g AgCl
I.	1,47733	2,45398	3,26095
II.	3,84133	6,38081	8,47735
II.	3,64342	6,05232	—
II.	2,96315	4,92244	6,54019
II.	3,48418	5,78815	7,69084
II.	3,29523	5,47410	7,27284
I.	1,57655	2,61905	3,48012

Daraus ergeben sich:

	$CoCl_2$: 2 Ag	$CoCl_2$: 2 AgCl
	0,60195	0,45311
	0,60201	0,45304
	0,60201	0,45313
	0,60199	—
	0,60197	0,45307
	0,60195	0,45303
	0,60197	0,45309
	0,60195	0,45302
Mittel	0,601975	0,453070

Die Versuche stimmen unter sich vorzüglich überein, in der ersten Reihe bis auf 1:15000, in der zweiten bis auf 1:10000.

Aus dem Verhältnis $CoCl_2$:Ag ergibt sich **Co = 58,968,**
aus dem Verhältnis $CoCl_2$:AgCl **Co = 58,969.**

Im Jahre 1924 hat sich Baxter zusammen mit M. J. Dorcas[49]) noch einmal dem Atomgewichte des Kobalts zugewendet und hat die inzwischen neu aufgetretene Frage zu beantworten gesucht, ob das auf der Erde vorkommende Kobalt dasselbe Atomgewicht besitzt wie das aus den Welträumen zu uns kommende. Da das Kobalt nach den massenspektrographischen Untersuchungen von Aston[48]) als Reinelement zu betrachten ist (vgl. S. 26), im Gegensatz zu dem aus zwei Isotopen bestehende Mischelement Nickel, so war völlige Gleichheit der Atomgewichte des terrestrischen und des meteorischen Kobalts zu erwarten.

Zur Gewinnung des meteorischen Kobalts wurde ein Meteorstück von 75 kg Gewicht, das wahrscheinlich aus dem Westen der Vereinigten Staaten Nordamerikas stammte, in Salpetersäure aufgelöst und durch fraktioniertes

Literatur S. 22.

Kristallisieren in 50 kg Eisennitrat, 700 g Nickelnitrat und 35 g Kobaltnitrat zerlegt. Das Kobaltsalz wurde dann über das Kaliumkobaltnitrit vom Nickel befreit, durch mehrfache elektrolytische Abscheidung von Alkalien und andern Metallen gereinigt und durch Auflösen in Salzsäure in Quarzapparaturen in Kobaltchlorid übergeführt, das mehrere Male umkristallisiert wurde, so daß sich zwei schwefelsäurefreie Produkte M_1 und M_2 ergaben.

Das terrestrische Kobalt wurde aus „nickelfreiem" käuflichem Kobalt gewonnen, das in das Nitrit übergeführt und durch Kochen mit Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt wurde, wobei durchweg in Pyrexapparaturen gearbeitet wurde. Das so gewonnene Hydroxyd zeigte nach dem Auflösen in Salpetersäure Spuren von Kieselsäure, weshalb das Nitrat mehrere Male umkristallisiert und durch Erhitzen in das Oxyd übergeführt wurde, das dann durch Auflösen in Salzsäure in das Kobaltchlorid verwandelt wurde. Neben diesem Produkte A_1 wurde aus den Mutterlaugen ein Produkt A_2 hergestellt; ferner wurde aus den Mutterlaugen noch ein Produkt B gewonnen, das durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff von Spuren Platin befreit worden war. Eine vierte Probe C stammte aus den früheren Untersuchungen von Baxter und Coffin.

Aus dem so erhaltenen wasserhaltigen Kobaltchlorid wurden nun durch Sublimation die letzten Spuren von Alkali und Kieselsäure entfernt. Die Proben wurden in einer Quarzapparatur in einem Stickstoff-Chlorwasserstoffstrom auf 50° erwärmt, wobei von den sechs Molekülen Kristallwasser zwei entwichen, ohne daß das kristalline Gerüst der Masse sich änderte. Dann wurden die letzten vier Moleküle Kristallwasser durch Erhitzen auf 120° ebenfalls ohne Schmelzen entfernt. Durch diese stufenweise Entwässerung ist es möglich, auch die letzten Spuren Wasser fortzubringen, was bei einer geschmolzenen Substanz bei diesen niederen Temperaturen nicht möglich ist. Schließlich wurde auf 300° erhitzt, so daß das Chlorid zum Schmelzen kam und das darin enthaltene Siliciumdioxyd koaguliert und nichtflüchtig wurde. Im Gegensatz zum Kobaltchlorid schmilzt das Nickelchlorid unter diesen Umständen nicht nieder, so daß das Siliciumdioxyd beim Sublimieren des Nickelchlorids zum Teil mit übersublimiert wird.

Das Kobaltchlorid wurde nach dem Abwägen in einer Dreiliterflasche zu einer 1%igen Lösung verdünnt, das zur Fällung notwendige Silber bis auf einige Milligramm abgewogen und ebenfalls als 1%ige Silbernitratlösung hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehen wurde die klare Lösung über dem Silberchloridniederschlag nephelometriert. Die Endpunkte wurden 6 Monate nach Beginn des Versuches bestimmt. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet, wobei die Dichte des $CoCl_2$ = 3,349 gesetzt wurde.

				$CoCl_2 : 2\,Ag$
A_2	5,37099 g $CoCl_2$	8,92353 g Ag		0,601891
A_1	5,54240	9,20959		0,601807
A_1	6,85503	11,39037		0,601827
C	4,25562	7,07114		0,601829
B	7,76501	12,90054		0,601914
B	6,51902	10,83167		0,601848
B	9,64093	16,01834		0,601868
			Mittel	0,601855
M_1	8,02742	13,33750		0,601868
M_1	6,02652	10,01289		0,601876
M_2	8,28996	13,77431		0,601842
			Mittel	0,601862

Literatur S. 22.

Bei dem terrestrischem Kobalt fällt der fünfte Wert 0,601914 merklich aus der Reihe heraus, ohne daß jedoch ein Grund dafür aufzufinden ist. Wir müssen ihn daher mit berücksichtigen und berechnen **Co = 58,942.** Lassen wir jedoch den verdächtigen Wert beiseite, so ergibt sich Co = 58,940, also ein fast identischer Wert.

Für das meteorische Kobalt berechnet sich **Co = 58,944** in bester Übereinstimmung mit den vorhergehenden Werten. Ein Unterschied im Atomgewicht des meteorischen und terrestrischen Kobalts ist demnach nicht festzustellen.

Auffällig ist es, daß Baxter und Dorcas einen Wert finden, der um 0,02 Einheiten kleiner ist, als die besten vorhergehenden Untersuchungen ergeben haben. Sie führen dies darauf zurück, daß das von Richards und Baxter verwendete Kobaltbromid Spuren von Kieselsäure enthielt, und daß das von Richards, Baxter und Coffin verwendete Kobaltchlorid trotz aller Vorsichsmaßregeln Spuren von Feuchtigkeit enthielt, weil es nicht in der von Baxter und Dorcas beschriebenen Weise umgeschmolzen war. Mit Rücksicht auf den exakten Nachweis dieser Fehlerquellen muß der letzte Wert von Baxter und Dorcas als zuverlässiger als die vorhergehenden Ergebnisse betrachtet werden.

Übersicht:

Autor	Jahr	Verhältnis	Co =
Berzelius u. Rothoff . .	1818	CoO : AgCl	58,9
Schneider.	1857	CoO : CO_2	60,0
Marignac	1858	$CoSO_4$: CoO	—
		$CoCl_2$: Ag	—
Dumas	1860	$CoCl_2$: Ag	59,0
Russell	1863	Co : CoO	58,7
Sommaruga	1866	Co : $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$	59,9
Winkler.	1867	Co : Au	59,8
Weselsky	1869	Co : Au	59,2
Russell	1869	Co : H_2	—
Lee	1871	Co : $(NH_4)_3[Co(CN)_6]$	59,1
		Co : $(C_6H_5NH_3)_3[Co(CN)_6]$	59,0
		Co : $(C_{23}H_{27}O_4N_2)_3[Co(CN)_6]$	59,2
		Co : $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_3[Co(CN)_6]$	59,1
		Co : $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$	59,1
Zimmermann	1886	Co : CoO	58,89
Winkler.	1889	Co : Ag	59,8
Schroeder	1889	Co : Au	60,5
Schützenberger.	1892	Co : CoO	60,1
Remmler	1892	Co : CoO	58,8
Winkler.	1893	Co : AgCl	59,82
		Co : Ag	59,78
		Co : J	59,56
Hempel u. Thiele. . . .	1895	Co : CoO	59,00
		Co : Cl	58,77
		Co : AgCl	58,93
Richards u. Baxter . . .	1898	$CoBr_2$: AgBr	58,958
		$CoBr_2$: AgBr	58,964
		$CoBr_2$: Ag	58,969
	1899	$CoBr_2$: Co	58,972
		Co : $CoCl_2$	59,05
		Co : CoO	—
Baxter u. Coffin	1906	$CoCl_2$: Ag	58,968
		$CoCl_2$: AgCl	58,969
Baxter u. Dorcas	1924	$CoCl_2$: Ag terrestr.	58,942
		CCl_2 : Ag meteor.	58,944

Literatur S. 22.

Zusammenfassung

Die eingehenden Untersuchungen von Richards und von Baxter und ihren Mitarbeitern haben die zahlreichen Fehlerquellen bei den Bestimmungen des Atomgewichtes des Kobalts aufgedeckt; insbesondere sind auch die Ergebnisse von Richards und Baxter und von Richards und Coffin wegen des Gehaltes ihres Ausgangsmaterials an Feuchtigkeit oder an Kieselsäure etwas zu hoch. Größeres Vertrauen verdient die letzte Untersuchung von Baxter und Dorcas, die allerdings noch durch eine neue Bestimmung mittels Kobaltbromid gestützt werden müßte. Immerhin ist die Unsicherheit der zweiten Dezimale nur gering und wir setzen daher

Co = 58,94.

Nach soeben veröffentlichten Untersuchungen von Ball u. Cooper[51]) besteht das Element Kobalt überwiegend aus dem Isotop Co_{59}; daneben sind in geringer Menge die Isotopen Co_{57} und Co_{58} vorhanden, wodurch sich die Abweichung des Atomgewichtes von der ganzen Zahl 59 erklärt.

Literatur zu „Atomgewicht des Kobalts“

1) Berzelius-Rothoff, Schweigg. Journ. **22**, 329 (1918).
2) Mitscherlich, Abh. Akad. Wiss. Berlin 1818/1819, S. 427.
3) Dulong u. Petit, Ann. Chim. Phys. [2] **10**, 395 (1819).
4) Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. [2] **14**, 172 (1820); **19**, 350 (1821).
5) Berzelius, Versuch über die Theorie der chem. Proportionen (1820), S. 150.
6) Berzelius-Rothoff, Pogg. Ann. **8**, 184 (1826).
7) Berzelius, Lehrb. d. Chemie **2**, 675 (1856).
8) Berzelius, Lehrb. d. Chemis **3**, 599, 644 (1856).
9) Berzelius, Lehrb. d. Chemie **3**, 1219 (1856).
10) Schneider, Pogg. Ann. **101**, 387 (1857).
11) Marignac, Oeuvr. compl. **1**, 575; Arch. Sc. phys. nat. [2] **1**, 372 (1858).
12) Dumas, Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 148 (1859).
13) Schneider, Pogg. Ann. **107**, 621 (1859).
14) Russell, Journ. chem. Soc. **16**, 51 (1863).
15) v. Sommaruga, Ber. Wien. Akad. **54**, II, 50 (1866).
16) Winkler, Z. analyt. Chem. **6**, 18 (1867).
17) Schneider, Pogg. Ann. **130**, 303 (1867).
18) Russell, Journ. chem. Soc. **22**, 294 (1869).
19) Weselsky, Ber. chem. Ges. **2**, 593 (1869).
20) Lee, Ber. chem. Ges. 4, 789 (1871).
21) Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 133 (1872).
22) Zimmermann, Lieb. Ann. 232, 324 (1886).
23) Krüss u. Schmidt, Ber. chem. Ges. **22**, 11 (1889).
24) Fleitmann, Chem. Ztg. **1889**, 757.
25) de Koninck, Rev. univ. de Mines V [3], 220 (1889).
26) Krüss, D.R.P. 48547.
27) Winkler, Ber. chem. Ges. **22**, 890 (1889).
28) Schroeder, Beiträge zur Kenntnis des Kobalt- und Nickeloxyds (1889).
29) Remmler, Z. anorg. Chem. 2, 221 (1892).
30) Schützenberger, Compt. rend. **114**, 1149 (1892).
31) Winkler, Z. anorg. Chem. 4, 10, 462 (1893).
32) Winkler, Z. anorg. Chem. 8, 1, 291 (1895).
33) Hempel u. Thiele, Z. anorg. Chem. **11**, 73 (1896).
34) Werner u. Ferchland, Z. anorg. Chem. 15, 18 (1897).
35) Werner u. Schmujlow, Z. anorg. Chem. 15, 13 (1897).

36) Richards u. Baxter, Z. anorg. Chem. **16**, 362 (1898).
37) Winkler, Z. anorg. Chem. **17**, 236 (1898).
38) Richards u. Cushman, Z. anorg. Chem. **16**, 167 (1898).
39) Richards u. Baxter, Z. anorg. Chem. **21**, 250 (1899).
40) Richards u. Baxter, Z. anorg. Chem. **22**, 221 (1899).
41) Rügheimer, Ber. chem. Ges. **36**, 3033 (1903).
42) Beckmann, Z. anorg. Chem. **51**, 241 (1906).
43) Baxter u. Coffin, Z. anorg. Chem. **51**, 171 (1906).
44) Parker u. Sexton, Nature **76**, 316 (1907).
45) Barkla u. Sadler, Phil. Mag. [6] **14**, 408 (1907).
46) Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 81 (1914).
47) Richtmyer u. Warburton, Phys. Rev. [2] **21**, 721 (1923); **22**, 539 (1923).
48) Aston, Phil. Mag. [6] **47**, 1121 (1924).
49) Baxter u. Dorcas, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 357 (1924).
50) Leblanc u. Möbius, Z. physik. Chem. A **142**, 152 (1929).
51) Ball u. Cooper, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3207 (1933).

Das Kobaltatom

E. Rabinowitsch-Kopenhagen

In diesem Abschnitt soll eine Reihe von Eigenschaften des Kobalts Behandlung finden, die zu dem Aufbau seines Atoms in unmittelbarer Beziehung stehen. Es sind dies vor allem die spektralen und die magnetischen Eigenschaften, sowie die Raumbeanspruchung der Atome. Im Vergleich zu der Darstellung im Band „Eisen" ist hier besonders die Besprechung des atomaren Magnetismus erweitert worden.

Die Behandlung der „Atomeigenschaften" stößt immer dort auf eine Grenze, wo das Verhalten eines Stoffes wesentlich von dem Zusammenwirken der Atome in einem Molekül oder Kristall bestimmt wird. Am freiesten von solchen Komplikationen ist das Gebiet der spektralen Eigenschaften, die wesentlich den freien Atomen oder Atomionen angehören; nur bei den Absorptionsspektren der Ionen in Lösung oder im Kristall spielt die Wechselwirkung mit den Nachbarteilchen eine so wichtige Rolle, daß eine atomtheoretische Deutung dieser Spektren zunächst nur in Einzelfällen (Linienabsorption der seltenen Erden; Ultraviolettabsorption der Alkalihalogenide) versucht werden konnte. Es wird daher auf S. 31 von der Besprechung der Absorptionsspektren der gelösten und festen Kobaltverbindungen Abstand genommen und auf die rein-empirische Beschreibung bei den einzelnen Verbindungen verwiesen.

Einer ähnlichen Grenze begegnet man später bei der Besprechung der Röntgenabsorptionskanten, der „kritischen Potentiale" im Zwischengebiet zwischen optischen und Röntgenspektren, sowie des Paramagnetismus der Co-Ionen in Salzen und der Co-Atome im Metallgitter, usw. Solange eine Eigenschaft sich noch als eine durch Nachbarteilchen veränderte Atomeigenschaft verstehen läßt, soll ihre Darstellung versucht werden; wenn sie aber wesentlich zu einer Funktion des Aggregatzustandes wird — wie z. B. der Ferromagnetismus des Kobalts — so muß auf ihre Behandlung verzichtet werden.

Es wäre erstrebenswert — und teilweise auch möglich — auch andere Eigenschaften des Kobalts vom atomtheoretischen Standpunkt aus zu betrachten; mit jedem Jahre wird das von der Atomtheorie erfaßte und gedeutete Gebiet immer ausgedehnter. Doch mußte eine Beschränkung auf diejenigen Abschnitte erfolgen, in denen bereits eine mehr oder weniger abgerundete Darstellung möglich ist; das Programm, möglichst alle optischen und elektrischen Eigenschaften — und vor allem auch das chemische Verhalten eines Elements — in atomtheoretischer Beleuchtung zu bringen, kann nur stufenweise durchgeführt werden.

Der Kern

Ordnungszahl und Stellung im periodischen System

Die Atomgewichte der drei „Eisenmetalle" Eisen, Kobalt, Nickel betragen:

	Fe	Co	Ni
A =	55,84	58,94	58,69

Demnach müßte Kobalt in einem auf Atomgewichten beruhenden Elementensystem hinter dem Nickel stehen. Schon bei den ersten Versuchen der Auf-

Literatur S. 73.

stellung des natürlichen Systems wurde aber die Reihenfolge Fe, Ni, Co als „unnatürlich" empfunden. Newlands setzte deshalb 1865 in seinem „Oktavensystem" die beiden Elemente Co und Ni zusammen an eine Stelle. Lothar Meyer wählte in seinem ersten Entwurf des „langperiodigen" Systems (1868) die Reihenfolge Fe, Co, Ni, vereinigte dagegen in seiner ein Jahr später erschienenen „kurzperiodigen" Tabelle die beiden letzten Elemente an einer Stelle. Umgekehrt verfuhr Mendelejew, indem er Ni und Co in der langperiodigen Tabelle vereinigte, in der kurzperiodigen dagegen einzeln in der Reihenfolge Fe, Co, Ni aufstellte. Da der Unterschied zwischen den Atomgewichten des Kobalts und des Nickels nur sehr gering ist, konnte damals noch vermutet werden, daß eine genauere Bestimmung der Atomgewichte zu einer Umkehrung ihrer Reihenfolge führen würde. Diese Vermutung wurde später durch eine Reihe von sorgfältigen Neubestimmungen (vgl. S. 7ff.) widerlegt; da man aber in den Paaren Te—J und Ar—K Beispiele vor sich hatte, in denen die Einordnung im periodischen System unzweifelhaft in Abweichung von der Reihenfolge der Atomgewichte vorgenommen werden mußte, behielt man auch die Anordnung Fe—Co—Ni ohne viel Widerspruch bei — obwohl in diesem Fall nur eine relativ geringe Abstufung der Eigenschaften für eine Abweichung von dem Grundsatz der Anordnung nach Atomgewichten sprach. Als entscheidend wurde wohl die Abstufung der Valenzzahlen empfunden: das vorwiegend zweiwertige Kobalt (dreiwertige Co-Salze sind fast nur in Komplexform beständig) nimmt deutlich eine Mittelstellung zwischen dem gleichmäßig zwei- und dreiwertigen Eisen und dem nur zweiwertigen Nickel ein. Bei den physikalischen Eigenschaften der drei Metalle ist die Abstufung nicht so ausgeprägt, wenn auch z. B. die Schmelzpunkte deutlich in der Reihenfolge Fe (1530° C), Co (1490° C), Ni (1452° C) abfallen. Wesentlich ist die Abstufung der Ionisierungsspannungen (die wohl derjenigen der Valenzzahlen zugrunde liegt):

	Fe	Co	Ni	
Erste Ion. Spannung	7,83	7,81	7,61	Elektronenvolt
Zweite Ion. Spannung	16,5	17,3	18,2	Elektronenvolt

Eine eindeutige Bestätigung der Richtigkeit der von Mendelejew und L. Meyer beim Paar Ni—Co angenommenen Abweichung der „natürlichen" Elementenfolge von der Reihenfolge der Atomgewichte konnte erst gegeben werden, als man Eigenschaften kennen lernte, die gleichmäßiger als das Atomgewicht durch das ganze System hindurch ansteigen oder abfallen. Dazu gehören vor allem Eigenschaften, die mit der Röntgenstrahlung zusammenhängen — sowohl die Intensität, das Durchdringungsvermögen und die Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente, wie auch ihre Fähigkeit, fremde Röntgenstrahlen zu absorbieren oder zu zerstreuen. J. J. Thomson[1]) fand schon 1906, daß in bezug auf die Intensität der gesamten sekundären Röntgenstrahlung die drei Eisenmetalle in der Reihe Fe, Co, Ni anzuordnen sind. Barkla und Sadler[2]) stellten 1907 fest, daß dieselbe Reihenfolge auch für den Absorptionskoeffizienten des Aluminiums für die charakteristischen sekundären Röntgenstrahlen dieser drei Elemente gilt; sie glaubten sogar, aus diesen Beobachtungen auf die Unrichtigkeit des chemisch bestimmten Atomgewichtes des Nickels schließen zu dürfen. Entscheidend für die Bestimmung der richtigen Ordnungszahlen wurde aber die erste Ausmessung der Wellenlängen der Röntgenlinien der Elemente durch Moseley[3]) 1913; er fand z. B. für die $K\alpha$-Linie der drei Eisenmetalle die Werte:

Literatur S. 73.

	Fe	Co	Ni
$\lambda(K\alpha)$ =	1,95	1,80	1,67 Å. E.

Analoge Ergebnisse erhielten 1918 Duane und Shimizu[4]) bei der Bestimmung der Gesamtintensität der kontinuierlichen Röntgenstrahlung aus Antikathoden von verschiedenem Material, und Richtmyer und Warburton[5]) bei der Untersuchung der Schwächung von fremden Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Schichten von verschiedenen Metallen. Der Schwächungskoeffizient α in der Gleichung

$$J = J_0 e^{-\alpha x} \tag{1}$$

(J_0 = ursprüngliche Intensität, J = durchgehende Intensität, x = Schichtdicke) setzt sich aus dem Streuungskoeffizienten σ und dem wahren Absorptionskoeffizienten F zusammen; wenn die absorbierte Strahlung kürzerwellig, als die K-Grenze des absorbierenden Elements ist, so ist die Absorption proportional der dritten Potenz der Wellenlänge (während die Streuung in erster Näherung von der Wellenlänge unabhängig ist):

$$\alpha = F\lambda^3 + \sigma. \tag{2}$$

Richtmyer und Warburton[5]) untersuchten speziell den Absorptionskoeffizienten F. Für F_a (d. h. F bezogen auf 1 Atom des absorbierenden Metalls) fanden sie die Zahlen:

	Fe	Co	Ni	Cu
F_a =	101	121	140	$161 \cdot 10^{-23}$

Aus allen diesen Ergebnissen folgt mit Sicherheit, daß die Ordnungszahlen Z der drei Eisenmetalle im periodischen System in der Reihenfolge Fe, Co, Ni ansteigen:

	Fe	Co	Ni
Z =	26	27	28

wodurch dem Kobalt die Stellung in der neunten Spalte des „langperiodigen" Systems, zusammen mit Rhodium und Iridium, angewiesen wird.

Kernladung. Aus dem Grundsatz der Gleichheit der Ordnungszahl und der Kernladungszahl folgt für die Ladung des Co-Kerns:

$$E = Ze = 27 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} = 1{,}288 \cdot 10^{-8} \text{ el. st. Einh.} = 4{,}29 \cdot 10^{-18} \text{ Coul.}$$

Kernmasse und Isotopie. Aston[6]) erzeugte Kobaltatomstrahlen durch Erhitzen von $CoCl_2$ auf der Anode eines Entladungsrohres. Die Analyse dieser Anodenstrahlen im Massenspektrographen ergab nur eine Atomart mit der Atomzahl 59. Die Masse des einzelnen Kobaltatoms beträgt:

$$\text{Co (59)} = 59/6 \cdot 10^{23} = 9{,}83 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

Ball und Cooper[8a]) geben an, kleine Mengen von Co(58) und Co(57) nachgewiesen zu haben. Die von ihnen benutzte „magnetooptische" Methode ist aber sehr undurchsichtig, und die Ergebnisse sind daher wohl noch nicht als gesichert anzusehen.

Kernzusammensetzung. Der Kern des Co(59)-Atoms muß aus 59 Protonen und 32 Elektronen bestehen. Er gehört zu dem Kerntypus 4n + 3 (mit n = 14), mit ungerader Ordnungszahl und ungerader Protonenzahl; die Zahl der Kernelektronen ist, wie in fast allen Fällen, eine gerade. Unter der Annahme, daß möglichst viele Protonen im Kern zu α-Teilchen vereinigt sind, erhält man für den Co-Kern die Zusammensetzung:

$$14\,\alpha\text{-Teilchen} + 3 \text{ Protonen} + 4 \text{ Elektronen.}$$

Literatur S. 73.

Nach den neueren Vorstellungen ist es aber nicht unwahrscheinlich, daß statt Protonen und Elektronen im Kern zum Teil „Neutronen“ enthalten sind.

Kerndrall. Da die Hyperfeinstruktur der Co-Spektrallinien noch nicht näher untersucht worden ist (s. S. 32), ist die Größe des Kerndrehimpulses (des Kerndralls) noch nicht bekannt. Da aber die Existenz einer Hyperfeinstruktur wenigstens bei einer Linie nachgewiesen zu sein scheint, ist es wahrscheinlich, daß der Kerndrall von Null verschieden ist — wie dies auch theoretisch für einen Kern mit ungerader Protonenzahl zu erwarten ist.

Packeffekt. Wenn man den Unterschied zwischen dem chemischen Atomgewicht 58,94 und der Atomzahl 59 ausschließlich auf den Packeffekt zurückführt (also von der möglichen Existenz neuer leichter Isotope absieht), so erhält man für den „Packungskoeffizienten“:

$$\alpha = \frac{58{,}94 - 59}{59} = -1 \times 10^{-3}$$

also einen Wert, der in der Nähe desjenigen des Eisens ($\alpha = -0{,}07 \cdot 10^{-3}$) liegt, und auf eine hohe Stabilität des Kerns hinweist.

Kernzertrümmerung. Über die Zertrümmerung des Kobaltkerns durch α-Strahlen liegt nur eine ältere Angabe von Kirsch und Petterson[7]) vor; demnach gibt Kobalt bei Beschießung mit α-Teilchen praktisch keine sekundären H-Teilchen mit Reichweiten über 16 cm. Seitdem wurde aber von denselben Forschern bei einigen Nachbarelementen des Kobalts (Fe, Cu) das Auftreten von sekundären H-Strahlen mit geringerer Reichweite beobachtet; auf Kobalt selbst sind diese Versuche noch nicht ausgedehnt worden.

Cockroft und Walton[8]) haben in ihrer ersten Arbeit über die Zertrümmerung der Atomkerne durch rasche Protonen u. a. auch Angaben über Kobalt gemacht. Demnach gehört Kobalt (im Gegensatz z. B. zu dem benachbarten Eisen) zu den Elementen, aus denen Protonen, die mit 300000 Volt beschleunigt worden sind, eine merkliche Anzahl von sekundären Strahlen (wahrscheinlich α-Strahlen) auslösen. Es handelt sich aber um vorläufige Ergebnisse, bei denen eine Täuschung durch Verunreinigung mit leichteren Elementen noch nicht ganz ausgeschlossen ist (theoretisch erscheint eine Kernzertrümmerung durch solche relativ energiearme Protonen zunächst nur bei ganz leichten Elementen verständlich).

Die Elektronenhülle

Struktur des Co-Atoms

Zahl der Elektronen. Das neutrale Co-Atom enthält 27, das Co^{+}-Ion 26, das Co^{++}-Ion 25 Elektronen in der äußeren Hülle usw.

Anordnung des Rumpfes. Von den 27 Elektronen des neutralen Kobaltatoms bilden die ersten 18 zwei abgeschlossene Schalen — die K-Schale (Elektronengruppe 1s) mit 2, und die L-Schale (Gruppen 2s und 2p) mit 8 Elektronen — sowie zwei abgeschlossene Gruppen (3s und 3p) einer dritten Schale (der M-Schale). Die Konstitution dieses abgeschlossenen, kugelsymmetrischen und impulslosen „Rumpfs“ entspricht der des neutralen Argonatoms und wird durch die Formel:

$$1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$$

Literatur S. 73.

veranschaulicht, worin die Zahlen 1, 2 . . . die Hauptquantenzahlen n, die Buchstaben s, p . . . die Nebenquantenzahlen l ($l = 0$ für s-Elektronen, $l = 1$ für p-Elektronen) der Elektronengruppen bedeuten, und die oberen Indizes die Anzahl der Elektronen in den einzelnen Gruppen angeben.

Die Valenzelektronen. Die außerhalb der abgeschlossenen Argonkonfiguration gelegenen neun letzten Elektronen des Co-Atoms müssen alle als Valenzelektronen angesehen werden. Gefragt wird vor allem nach ihrer Anordnung im normalen, unangeregten Kobaltatom im freien Zustand, sodann auch nach ihrem Verhalten bei spektraler Anregung und bei Wechselwirkung mit andern Atomen.

Für die Unterbringung der Valenzelektronen im unangeregten Atom kommen die Elektronengruppen mit der kleinsten Energie — nämlich die Gruppen 4s ($n = 4, l = 0$) und 3d ($n = 3, l = 2$) — in Frage; nach der Bohrschen Theorie des periodischen Systems beruht das Auftreten der ersten langen Periode auf der Ausfüllung dieser beiden Gruppen, von denen die erste nach der Pauli-Regel 2, die zweite 10 freie Plätze enthält. Für den Grundzustand des Co-Atoms sind daher nur die drei Konfigurationen

	$3d^7\,4s^2$,	$3d^8\,4s$,	$3d^9$
oder kurz	d^7s^2,	d^8s,	d^9

möglich. Entsprechend können auch die möglichen energiearmen Zustände der verschiedenen positiven Co-Ionen angegeben werden. Welche Verteilungen tatsächlich auftreten, muß aus der Analyse des Bogenspektrums des Kobalts (d. h. des Spektrums des neutralen Co-Atoms), sowie der Funkenspektren verschiedener Ordnung (Spektren der Ionen Co^+, Co^{++} usw.) erschlossen werden. Wie weiter unten gezeigt wird, führt diese Analyse zu folgenden Ergebnissen*):

	Normalzustand	
	Elektronenverteilung	Spektralterm
Ion Co^{2+}	$3d^7$	^4F
,, Co^+	$3d^8$	^3F
Atom Co	$3d^7\,4s^2$	^4F

Optisches Spektrum des Kobaltatoms und seiner Ionen

Erzeugung und Beobachtung

Elektrischer Bogen und Funke. Die üblichen Methoden zur Erzeugung des Spektrums sind beim Kobalt — wie bei allen Schwermetallen — der Lichtbogen und der Funke. Die erste Beschreibung des Co-Spektrums mit Funken als Lichtquelle wurde von Kirchhoff[42]) in seinen grundlegenden Untersuchungen zur Spektralanalyse gegeben; die erste Beobachtung mit Hilfe eines Bogens wurde von Thalén[44]) gemacht.

Beim Bogen wie auch beim Funken läßt sich in verschiedener Weise die Substanz in die Entladung bringen. Statt die Elektroden aus Kobalt zu machen, kann man eine Entladung zwischen Elektroden aus Kohle, Gold oder anderem Material benutzen und das Kobalt in die Entladung hinein verdampfen, indem man es in metallischer Form oder als Salz auf die Elektrode bringt, oder die

*) Das Spektrum des Co^{2+} ist noch nicht analysiert worden; da aber schon bei Co^+ die ,,normale" Ordnung $3d^8$ vorliegt, ist die Anordnung $3d^7$ im Co^{2+} als sicher anzusehen.

Literatur S. 73.

Elektrode mit einer Salzlösung tränkt, oder eine Flüssigkeit (Mineralschmelze, Salzlösung) selbst als Elektrode benutzt.

Reproduktionen des Co-Spektrums findet man bei Hagenbach und Konen[10]) und bei Eder und Valenta[11]); im letzten Atlas sind die Spektren des Bogens und des Funkens abgebildet, wie sie in einem Gitter-, Quarz- und Glasspektrographen erscheinen. Bei Löwe[92]) und Lundegårdh[76]) findet man Abbildungen des Funkenspektrums bei nur geringen Mengen Co in der Elektrode, auf denen nur die stärksten Co-Linien sichtbar sind, die für den spektralanalytischen Nachweis von Bedeutung sind.

Im Bogen und im Funken zwischen Co-Elektroden erscheint das Co-Spektrum in seinem ganzen Linienreichtum. Man hat bis jetzt etwa 1500 Linien im Spektrum des Bogens (zwischen 2000 und 20000 Å) und etwa ebensoviel Linien im Spektrum des Funkens (zwischen 300 und 7000 Å) ausgemessen; die meisten Linien sind beiden Lichtquellen gemeinsam, insgesamt sind etwa 2000 Co-Linien bekannt. Im langwelligen Gebiet ist das Spektrum des Bogens linienreicher als das des Funkens, unterhalb etwa 2500 Å wird dagegen das Spektrum des Bogens sehr schwach. Im Gebiet der kürzesten Wellen muß man einen Funken im N_2, H_2 oder im Vakuum als Lichtquelle benutzen.

Der Unterschied zwischen dem Bogen- und dem Funkenspektrum ist durch die höhere Energiekonzentration im Funken bedingt; dadurch werden die Linien mit höherer Anregungsenergie — vor allem die des Ions Co^+ — relativ stärker angeregt als im Bogen. Lockyer[13]) hat diese Verstärkung bestimmter Linien im Funken schon 1906 bemerkt und solche Linien unter der Bezeichnung „enhanced lines" zusammengestellt. Eine Bemerkung zu der Lockyerschen Tabelle der „enhanced lines" beim Kobalt findet sich bei King[25]). Eine neue Zusammenstellung solcher Linien gab Meggers[56]) als Grundlage für die Analyse des Co^+-Spektrums. Über die Verstärkung der Ionenlinien im Bogen bei hoher Stromdichte haben Kimura und Nakamura[16]) Versuche gemacht; sie haben eine solche Verstärkung bei andern Elementen, aber nicht beim Kobalt beobachten können.

Im Bogen selbst ist die zur Verfügung stehende Anregungsenergie an verschiedenen Stellen der Entladungsbahn verschieden. Merrill[15]) hat beim Kobalt eine Änderung der relativen Intensität der einzelnen Linien längs der Entladungsbahn festgestellt und die Linien nach ihrem Verhalten in 5 Klassen eingeteilt; da es sich dabei nur um Linien des neutralen Atoms handelt, muß der Unterschied auf der verschiedenen Anregungsenergie der Terme beruhen, von denen die Linien ihren Ausgang nehmen.

Über die Beeinflussung des Spektrums des Co-Bogens durch Druckänderung in der Entladung liegen zwei Untersuchungen vor. Humphreys[12, 14]) steigerte den Druck zuerst[12]) bis 10, dann[14]) bis 100 Atmosphären; Casper[58]) untersuchte den Unterschied zwischen dem Bogen bei Atmosphärendruck und im Vakuum. Mit zunehmendem Druck werden die Linien verbreitert und im allgemeinen nach Rot verschoben (um etwa 0,15 Å bei 100 Atm.). Nach Casper sind die Kobaltlinien im Luftbogen infolge solcher Verschiebungen für Wellenlängennormalen wenig geeignet.

Auf die Untersuchungen über die Abhängigkeit des Funkenspektrums von den Entladungsbedingungen (Kapazität, Selbstinduktion usw.) kann hier nicht eingegangen werden.

Über die Messungen der Wellenlängen, Intensitäten usw. im Spektrum des Co-Bogens und Funkens, sowie über die Anwendung dieser Spektren zu analytischen Zwecken soll in den nächsten Abschnitten berichtet werden.

Literatur S. 73.

Flamme. Infolge der relativ hohen Ionisierungsspannung des Kobaltatoms kann das Linienspektrum des Kobalts in einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme nur schwach auftreten. Meunier[22]) konnte sogar in einer Wasserstoffflamme, in die metallisches Co gebracht wurde, kein Co-Spektrum beobachten. Dagegen fand aber schon de Watteville[21]) eine große Anzahl von Co-Linien in einer mit Co-Staub beschickten Leuchtgasflamme. De Gramont[75]) benutzte die Azetylensauerstoffflamme zur spektroskopischen Bestimmung von Kobalt in Legierungen.

Zahlreichere Versuche sind mit Flammen durchgeführt worden, in die Co-Salze eingeführt wurden. Zuerst wurde das Co-Spektrum in der mit Kobaltsalzen gespeisten Gasflamme von Diacon[17]) schon 1865 beobachtet; Lecoq de Boisbaudran[18]) bemerkte, daß es durch HCl verstärkt wird. Die ersten Beobachtungen mit einer Knallgasflamme sind bei Liveing und Dewar[19]) beschrieben. Nach Eder und Valenta[11]) kann man im Spektrum einer Knallgasflamme beim Eintragen von Co-Salzen ($CoCl_2$, $CoCO_3$ usw.) bis 60 Co-Linien im Gebiet 3044—4581 Å beobachten, bei Eder und Valenta findet man auch Abbildungen der mit $CoCl_2$ und $CoCO_3$ erzeugten Knallgasflammenspektren. Liveing und Dewar[19]) und Harnack[23]) haben neben der gewöhnlichen Knallgas- auch die Chlorknallgasflamme untersucht; diese ist linienärmer, immerhin können auch darin nach Harnack 30 Co-Linien zwischen 4000 und 4900 Å beobachtet werden.

In neuerer Zeit ist die Spektroskopie mit Hilfe der Azetylenluftflamme besonders von Lundegårdh[76]) ausgebaut und analytisch verwendet worden, auch in dessen Buch findet man eine Abbildung des Co-Flammenspektrums (mit zerstäubtem $CoCl_2$ erzeugt); siehe darüber im Abschnitt „Spektralanalyse".

Wenn man die in der Flamme nach Eder und Valenta und Lundegårdh auftretenden Co-Linien nach ihrer Termzugehörigkeit prüft, so erkennt man, daß es sich durchweg um Linien des neutralen Co-Atoms handelt, die von den tiefsten nichtmetastabilen Anregungszuständen zu dem Grundterm oder den tiefen metastabilen Zuständen führen. Dieses Ergebnis entspricht vollständig der geringen in der Flamme zur Verfügung stehenden Anregungsenergie.

Die niedrige Anregungsenergie bedingt auch das intensive Auftreten von Molekülbanden im Flammenspektrum. Beim Kobalt sind solche Banden bereits 1874 von Lecoq de Boisbaudran[18]) beschrieben, aber bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Sie bedingen die Flammenfärbungen, die von Harnack[23]) und von da Costa Andrade[24]) beim Einführen von $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$ usw. in eine Chlorknallgasflamme oder in eine mit Chloroformdampf versetzte Leuchtgasflamme beobachtet wurden. Kobaltbanden sind auch in den Arbeiten von Liveing und Dewar[19]) und von Hartley und Ramage[20]) beschrieben worden; sie finden sich auf den Abbildungen der Co-Flammenspektren bei Hagenbach und Konen[10]) und bei Eder und Valenta[11]). Welchen Molekülen diese Banden angehören, kann noch nicht gesagt werden.

Ofen. Rein thermisch regte King[25, 26]) das Co-Linienspektrum in einem elektrischen Ofen an. Er beobachtete zuerst[25]) 840 Linien im Gebiet 3000—7100 Å und ergänzte seine Beobachtungen später[26]) nach der Seite der langen Wellen hin bis 8100 Å. Er ordnete die Linien in 5 Klassen, je nach der Temperatur, bei der sie zuerst auftraten, und nach ihrer Verstärkung mit wachsender Erhitzung. Die angewandten Temperaturen betrugen 2000—2600° C. Die Reihenfolge des Auftretens der Linien mit wachsender Temperatur entspricht der steigenden Anregungsenergie ihrer Ausgangsterme; die Kingsche Einteilung in Temperatur-

Literatur S. 73.

klassen ergibt daher eine wichtige Hilfe und Kontrolle bei der Termordnung des Spektrums. Linien des ionisierten Co können im Ofen nicht merklich auftreten; wenn King einige Linien beobachtet hat, die Lockyer als „enhanced lines" ansprach, so muß die Lockyersche Einordnung bei diesen Linien irrtümlich gewesen sein.

Absorptionsspektrum. Eine Möglichkeit, die Absorptionslinien von schwer verdampfenden Metallen zu beobachten, liefert ein Funke unter Wasser; das von dem Funken emittierte Kontinuum wird in der umhüllenden Schicht kälteren Dampfes absorbiert und viele Linien erscheinen selbstumgekehrt oder auch ganz dunkel auf hellem Hintergrund. (Solche Umkehrungen treten übrigens nach Humphreys[14]) auch in einem Co-Lichtbogen unter einem Druck von 10 bis 100 Atmosphären auf.) Auf diese Weise ist die Absorption im Co-Dampf zuerst von Finger[27]) untersucht worden. Es folgten Arbeiten von Hulburt[29]), Buffam und Ireton[30]), Meggers und Walters[34]) und Smith und Muskat[35]). In den letzten beiden Arbeiten wurden 350 Co-Linien in Absorption beobachtet. Darunter fanden sich übrigens auch einige Linien, die sicher dem Co^{+} angehören, was durch die hohe Konzentration der Ionen im Funken erklärt werden muß. Wegen der hohen Energiedichte ist auch die Menge der hochangeregten Atome im Funken bedeutend; es treten nicht nur die vom Grundzustand ausgehenden, sondern auch zahlreiche andere Atomlinien in Absorption auf. Für die Termanalyse sind daher direkte Messungen der Absorption in einem Metalldampf von bestimmter Temperatur aufschlußreicher, als Messungen mit dem Unterwasserfunken. Schon auf den Aufnahmen des „Ofenspektrums" bei King sieht man viele Co-Linien selbstumgekehrt. v. Angerer und Joos[28]), McLennan und McLay[31]), McLennan und Cooley[32]) und Sur und Majumdar[33]) haben die Absorption durch den Co-Dampf in einem elektrischen Ofen näher studiert und damit die Ordnung des Spektrums stark gefördert.

An dieser Stelle müßten eigentlich noch die Absorptionsspektren erwähnt werden, die man an Kobaltsalzen im festen Zustand oder in Lösung beobachtet; denn es sind dies Spektren der Ionen Co^{2+} und Co^{3+}, nur verändert und kompliziert durch die Mitwirkung der Umgebung — der Wassermoleküle der Hydrathülle oder der von dem Zentralion komplex gebundenen Teilchen. Diese Spektren sind Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen; die Literatur findet man z. B. in den Registern des Kayser-Konenschen Handbuchs[9]). Doch ist eine Deutung zur Zeit noch so wenig gelungen, daß man diese Spektren vorläufig am besten als empirische Eigenschaften der betreffenden Salze oder Komplexe abhandelt; es sei also auf die entsprechenden Abschnitte über die Kobaltsalze sowie die Kobaltkomplexe verwiesen.

Ausmessung des Spektrums

Wellenlängen der Spektrallinien. Vollständige Verzeichnisse der Co-Linien findet man bei Watts[36]), Exner und Hascheck[37, 38]) und — wohl am vollständigsten — bei Kayser und Konen[9]); (Bd. VII ihres Handbuchs bringt eine vollständige Linienliste, Bd. VIII das Verzeichnis von Linien, die durch Termanalyse dem neutralen Co-Atom oder einem bestimmten Ion zugeordnet werden konnten.) Die Tabellen von Landolt-Börnstein und die „International Critical Tables" enthalten nur eine kurze Auswahl von stärksten Linien, die ebenfalls von Kayser besorgt wurde.

Die ersten Angaben über die Wellenlängen von Kobaltlinien finden sich in den grundlegenden Arbeiten von Kirchhoff[42]) zur Spektralanalyse. Darauf

Literatur S. 73.

folgten die Messungen von Huggins[43]), Thalén[44]), Lockyer[45]), Liveing und Dewar[46]) und Rowland[47]), die ebenfalls nur noch historisches Interesse haben. In Tabelle 1 findet man eine Zusammenstellung der späteren Messungen, die als Grundlage für die Zusammenstellungen von Kayser und Konen gedient haben. Wie man sieht, sind die älteren ausführlichen Untersuchungen von Hasselberg[48]), Exner und Haschek [37, 38, 49, 50]) und Stüting[52]) über das Spektrum des Lichtbogens zum größten Teil (wenn auch nicht vollständig) durch neuere und genauere Messungen von Krebs[53]), Dhein[55]) und Casper[58]) ersetzt worden. Dagegen ist das Spektrum des Funkens seit den Messungen von Exner und Haschek[37, 38, 49]) und Eder und Valenta[51]) im Sichtbaren und nahen Ultraviolett nicht mehr ausführlich untersucht; nur Meggers[56]) und Findlay[57]) haben etwa 200 Linien neu bestimmt, als sie eine Analyse des Co^+-Spektrums in Angriff nahmen. Eine Reihe von Messungen ist neuerdings im extremen Ultraviolett (unterhalb 2000 Å) ausgeführt worden; diese Untersuchungen ([59])bis[65])) sind im letzten Teil der Tabelle 1 zusammengestellt.

Feinstruktur. Die „Feinstruktur" der Spektrallinien (ihr Zerfall in mehrere eng benachbarte Linien bei Beobachtungen mit großer Dispersion) beruht bei sehr leichten Elementen auf der Aufspaltung der Multipletterme; bei Elementen mit höherem Atomgewicht bilden aber die Multiplettkomponenten mehr oder weniger weit voneinander getrennte Einzellinien, und ihre weitere Aufspaltung kann nur von einer Kernwirkung (Isotopeneffekt oder magnetischer Einfluß des Kerndralls) herrühren; man spricht in diesem Fall von einer „Hyperfeinstruktur". Sie hat besonders für die Feststellung des Kerndralls eine große Bedeutung. Die Hyperfeinstruktur der Kobaltlinien wurde zuerst von Janicki[66]) untersucht, der bei einer ganzen Reihe von Linien eine feine Dublettaufspaltung beobachtete. Bei einer Nachprüfung fand aber Wali-Mohammad[67]), daß fast alle diese Aufspaltungen durch Selbstumkehr*) vorgetäuscht waren; nur bei der einen Linie 4629,3 Å fand er eine wirkliche Dublettstruktur. Wenn diese Beobachtung zutreffend ist und auch nicht auf einer zufälligen Koinzidenz von zwei unabhängigen Linien beruht, so kann man daraus folgern, daß der Kerndrall des Co-Kerns jedenfalls nicht gleich Null ist (ein Isotopeneffekt ist bei dem „reinen Element" Kobalt nicht möglich). Die Existenz eines von Null verschiedenen Kerndralls ist übrigens für ein „ungradzahliges" Element ($Z = 27$) mit ungeradem Atomgewicht ($A = 55$) auch von vornherein zu erwarten.

Intensitäten. Die üblichen Schätzungen der relativen Intensität der einzelnen Linien (Skala 1—10) finden sich in fast allen in Tabelle 1 zusammengestellten Arbeiten; ihre Diskussion findet man im Handbuch von Kayser und Konen[9]); etwas genauere, aber immer noch subjektive Angaben (Skala 1—500) finden sich für eine Reihe von Linien bei King [25, 26]). Über die Verschiebung der relativen Intensitäten mit den Entladungsbedingungen [Lockyer[13]), Kimura, Nakamura[16]), Meggers[56]), Merrill[15]), King[25, 26])] vgl. S. 29. Über die Auswahl der zum spektralen Nachweis geeigneten Co-Linien [die nicht immer die objektiv stärksten sind, vgl. die Besprechung bei Gerlach und Schweitzer[93])] wird in dem weiter unten folgenden Abschnitt „Spektralanalyse" gesprochen. Objektive Intensitätsmessungen haben im Kobaltspektrum nur Ornstein und Bouma[68]) durchgeführt. Sie haben nicht weniger als 600 Linien des neutralen

---

*) „Selbstumkehr" ist die Absorption der von heißen Dämpfen emittierten Spektrallinie in der äußeren kalten Dampfschicht. Da die Emissionslinie breit, die Absorptionslinie (wegen der tieferen Temperatur) schmal ist, erscheint die Mitte der Linie dunkel auf hellem Grunde; es scheint eine Verdoppelung der Linie eingetreten zu sein.

Literatur S. 73.

Co-Atoms im Bogenspektrum zwischen 2440 und 4870 Å. nach der Utrechter Methode der objektiven Photometrie ausgemessen und an diesem Material die Gültigkeit der theoretischen Intensitätsregeln (sog. „Summenregel" für die relative Intensität der Multiplettkomponenten) geprüft. Es ergab sich, daß diese Regel in keinem Fall genau erfüllt ist.

Tabelle 1

Wichtigste Wellenlängenmessungen im Kobaltspektrum

(B. = Bogen; F. = Funke)

Beobachter	Jahr	Licht-quelle	Bereich Å.-Einheiten	Ungefähre Linienzahl
a) Langwelliges Gebiet				
Meggers, Kieß[39]	1918	B.	5515—11453	350
Randall, Barker[40]	1919	B.	9096—19779	28
Slevogt[41]	1932	B.	6070—8589	200
b) Sichtbares Gebiet und nahes Ultraviolett				
Hasselberg[48]	1896	B.	3471—5530	560
Exner, Haschek[49]	1897	F.	2100—4700	1625
Exner, Haschek[37]	1902	F.	2173—4682	1300
Exner, Haschek[37]	1904	B.	2283—4699	1100
Eder, Valenta[51]	1909	F.	4531—6872	130
Stüting[52]	1909	B.	5905—7054	190
Exner, Haschek[38]	1910	B.	2283—7085	1830
Exner, Haschek[38]	1912	F.	2173—6463	1360
Krebs[53]	1917	B.	2195—7194	1100
Piña de Rubies[54]	1918	B.	2093—2300	180
Dhein[55]	1919	B.	2590—7417	1000
Meggers[56]	1928	B. F.	2000—5000	140
Findlay[57]	1930	B. F.	1940—2000 2550—3000	10 40
Casper[58]	1932	B.	3287—4698	220
c) Kurzwelliges Ultraviolett				
L. u. E. Bloch[59]	1914	Luft-F.	1872—2174	80
Takamine, Nitta[60]	1917	Luft-F.	1828—1999	120
Mc Lennan, Ainslie, Fuller[61]	1919	Vak.-B.	1670—2138	14
L. u. E. Bloch[62]	1921	F. in H_2	1455—1845	145
Lang[63]	1924	Vak.-F.	342—2066	125
L. u. E. Bloch[64]	1925	F. in N_2	1424—1882	360
Gilroy[65]	1931	Vak.-F.	412—1488	60

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung von etwa 100 der stärksten Linien des Co-Bogens; es sind dies diejenigen, für die Ornstein und Bouma die höchsten Intensitäten (über 50) angeben. Nach langen Wellen ist die Tabelle durch die Linien vervollständigt, für die in der Kayserschen Tabelle die höchsten subjektiv geschätzten Intensitäten verzeichnet wurden. Bei den drei letzten ultraroten Linien wurde die Intensität galvanometrisch bestimmt.

Zeeman- und Starkeffekt. Über den Zeeman-Effekt im Kobaltspektrum liegen ältere Arbeiten von Rybár[69] und Graftdijk[70], sowie eine neuere Untersuchung von Findlay[57] vor, die aber nur 15 Linien des Co^+-Spektrums umfaßt. Auf die Bedeutung dieser Arbeiten für die Ordnung des Spektrums, die Bestimmung des magnetischen Moments des Co-Atoms und seiner Ionen soll auf S. 60 eingegangen werden.

Literatur S. 73.

Tabelle 2

Die stärksten Linien im Bogenspektrum des Kobalts im Gebiet 2500—17000 Å

Anm.	λ	J	Anm.	λ	J	Anm.	λ	J	λ	J
	2648,648	51		3483,415	99		3602,081	114	6049,05	Visuelle Intens. 9—10
(2) (3)	3044,007	50	(5)	89,406	166		05,367	74	82,49	
(5)	72,346	56		91,324	76		27,807	90	6122,68	
(5)	86,778	71		95,685	176		31,340	50	88,99	
	3147,060	56	(1) (2) (5)	3502,281	89		3704,06	83	6257,56	
	3334,151	100		02,620	159		32,400	55	71,40	
	54,386	92		06,315	138		45,501	107	82,640	
	67,114	94		09,844	122	(2)	3842,056	137	6320,35	
	85,227	81		10,419	92	(5)	45,474	235	47,72	
(3)	88,175	95		12,643	128		61,168	80	6450,25	
(3) (4)	95,378	135		13,483	89	(2) (5)	73,117	188	55,03	
(1) (2) (3) (4) (5)	3405,120	144		18,353	215	(2)	73,957	185	6617,47	
(2) (3)	09,176	124		20,087	78		81,877	133	6771,05	
	12,335	128		21,572	186	(5)	94,086	285	6814,954	
(1) (5)	12,636	64	(2)	26,856	99		3935,974	146	7016,596	
(2) (3)	17,158	118		29,037	83		52,923	55	52,854	
	31,579	71	(1)	29,815	151	(5)	95,312	244	84,970	
(2) (3) (5)	33,043	170		33,363	100		97,909	125	7712,68	
	42,924	84		50,599	64		4045,397	51	7908,75	
(5)	43,646	140		60,896	103		92,397	137	8007,34	
	49,171	170		64,955	103		4110,544	77	94,03	
(5)	49,443	153	(1)	69,382	185	(5)	18,784	232	8372,82	
(1) (2) (3) (4) (5)	53,513	155	(2)	74,964	99	(2) (5)	21,329	306	8819,15	
	55,236	99		75,361	114	(5)	4469,569		8850,74	
							5126,200		8926,24	
(2) (3)	62,807	144		85,159	109		5984,25		9357,02	
(5)	65,796	87	(1)	87,188	223					
(2) (3) (4) (5)	74,019	169		94,869	101		5991,89		9545,8	100
									16132,6	50
									16256,9	50
									17004,9	50

Anmerkungen: Durch eingeklammerte Zahlen sind die Linien gekennzeichnet, die zur Spektralbestimmung des Kobalts geeignet sein sollen: (1) nach Hartley und Moss[83]; (2) nach Lundegårdh[76], (3) nach Löwe[92], (4) nach de Gramont[85], (5) nach Twyman[88].

Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf das Spektrum des Co (Stark-Effekt) liegen Beobachtungen von Anderson[71], Takamine[72] und von Nagaoka und Sugiura[74] vor; man vgl. auch die Untersuchung von Kimura und Nakamura[73] über den Einfluß hoher Stromdichten auf das Bogenspektrum des Kobalts.

Empirische Klassifikation. Aus den aufgezählten Untersuchungen ergeben sich folgende Möglichkeiten einer empirischen Klassifikation der Co-Linien:

a) Aussonderung der Absorptionslinien,

b) Aussonderung der „enhanced lines" nach Lockyer (S. 29),

c) Einteilung in 5 Temperaturklassen nach King (S. 30),

d) Einteilung in 5 Klassen nach der relativen Intensität in verschiedenen Teilen des Bogens nach Merrill (S. 29),

e) Einteilung in Klassen nach der Druckverschiebung im Bogen nach Casper (S. 29).

Alle diese Einteilungen hängen mit der verschiedenen energetischen Höhe der an der Emission der Linien beteiligten Atomzustände zusammen und können bei der Termordnung der Spektren eine nützliche Rolle spielen.

Literatur S. 73.

Analytische Anwendung

Der spektroskopische Nachweis und die Bestimmung des Kobalts in Metalllegierungen, Mineralien, Salzen und Lösungen kann mit Hilfe einer genügend heißen Flamme, eines Bogens oder eines Funkens erfolgen.

Flamme. Bei de Gramont[75]) ist die Anwendung der Azetylen-Sauerstoffflamme zur Bestimmung von Metallen — u. a. auch von Kobalt — in festen Stoffen beschrieben worden. Lundegårdh[76]) untersuchte zerstäubte Salzlösungen; für ihre Analyse ist nach seinen Angaben die Azetylen-Luftflamme der Azetylen-Sauerstoffflamme vorzuziehen. Mit seiner Zerstäuberanordnung können in 3 cm³ Lösung noch 0,45 mg Co nachgewiesen werden. Die Linien, die nach Lundegårdh zum Co-Nachweis in Flammen geeignet sind, sind in Tabelle 2 mit (2) bezeichnet. In Tabelle 3 sind die nach Lundegårdh empfindlichsten Linien („letzte Linien") mit den stärksten Flammenlinien nach Angaben von Eder und Valenta[11]) verglichen. Die sichtbare Linie 4121,3 ist in der Flamme sehr intensiv, fällt aber in ein Gebiet, wo der Bandenuntergrund stark ist und scheint daher zur quantitativen Analyse weniger geeignet als die ultravioletten Linien. Über die Termzugehörigkeit der Flammenlinien s. S. 30.

Tabelle 3

Die zum Nachweis geeigneten Co-Linien im Flammenspektrum

Lundegårdh*)	Eder, Valenta*)
3526,9	—
3873,1	3873,1
3874,0	3874,0
—	3995,3
—	4118,8
4121,3	4121,3

*) Wellenlängen nach Kayser und Konen.

Bogen. Die Anwendung des Bogens zum visuellen spektrographischen Nachweis von Metallen, u. a. auch von Co, ist bei Smith[77]) beschrieben; die Probe wird in fester Form in die Höhlung der Elektrode eingeführt. Zum Nachweis empfiehlt Smith die Linien (Wellenlängen korrigiert):

4867,7 4840,3 4813,5 4792,9 4780,0 4121,3 4118,8 4110,5

Die ersten 5 gehören nach Orenstein und Bouma[68]) keinesfalls zu den stärksten Co-Linien, bilden aber eine charakteristische Gruppe. Die Linien 4121 und 4118 sind dagegen (vgl. Tab. 2) mit die stärksten im ganzen Co-Spektrum.

Zur quantitativen Bestimmung von kleinen Mengen Co kann die von Mannkopff und Peters[78]) ausgearbeitete Methode Anwendung finden, bei der nicht der Bogen selbst, sondern die Glimmschicht an der Oberfläche der ausgehöhlten positiven Elektrode im Spektrographen abgebildet wird. Auf diese Weise werden die sonst im Bogen auftretenden Intensitätsschwankungen der Linien vermieden und die Empfindlichkeit stark gesteigert.

Funken. Die Spektralanalyse mit Hilfe eines Funkens ist am meisten untersucht worden. Hartley[79]), Pollock und Leonard[80, 81, 82]), Löwe[92]) Lundegårdh[76]) haben die Methoden der Funkenanalyse unter Anwendung von Salzlösungen ausgearbeitet, mit denen eine feste Elektrode aus Kohle oder Gold

Literatur S. 73.

Tabelle 4

Empfindliche Linien zur funkenspektroskopischen Co-Bestimmung

λ	H.M.	G.	Lö.	Lu.	Tw.	λ	H.M.	G.	Lö.	Lu.	Tw.
I. 5353,5		*				3412,6	*				*
5342,7		*				3409,2			*		
5266,5		*				3405,1	*	**	*	*	**
4531,1					*	3395,4		*	*		
4469,6					*	3390,2			*		
4121,3				*	*	3388,2			*		
4118,8					*	3086,8					*
3995,3					*	3072,3					*
3894,1					**	3044,0			*	*	
3874,0				*							
3873,1				*	**	III. 2694,7					†
3845,5					**	2663,6					*
3842,1				*		2614,3			*	*	
						2587,2	*				*
II. 3587,2	*					2582,3	*		*	*	*
3575,0				*		2580,3	*		*	**	*
3569,4	*					2564,2	*				*
3529,8	*					2559,5					*
3526,9				*		2529,0			*		*
3502,3	*				*	2525,1					*
3489,5					*	2519,0					†
3474,0		*	*		*	2388,9		†	*	*	
3465,8					*	2378,6		**	*		
3462,8			*			2363,8		*	*		
3453,5	*	**	*		**	2311,6		*	*		
3449,4					*	2307,9		*	*	*	
3443,6					*	2286,2		*	*	*	
3433,0			*		*						
3417,2			*								

H.M. = Hartley, Moss[83]), G. = de Gramont[84]), [85]), Lö. = Löwe[92]), Lu. = Lundegårdh[76]), Tw. = Twyman[88]).

* = empfindliche Linie. ** = „letzte" Linie. † = „allerletzte" Linie.

getränkt wird. Gerlach und Schweitzer[93]) haben den Funken direkt auf eine Salzlösung in einem Kohle- oder Glasnapf überspringen lassen und insbesondere die Möglichkeiten des genauen quantitativen Arbeitens stark verbessert. Hartley und Moss[83]) und insbesondere de Gramont[84, 85, 86]) haben die Funkenanalyse von festen Proben ausgebildet, die entweder als solche zu Elektroden benutzt wurden oder, wenn sie nichtleitend sind, in Schmelzen untersucht wurden. Negresco[89]) hat das Verhalten der empfindlichen Linien in einem Funken zwischen Metallelektroden bei der Analyse von binären Legierungen näher untersucht. Kraemer[94]) beschrieb eine Analysenmethode der Legierungen (Edelstähle) mit Hilfe eines kleinen Glasspektrographen.

Alle diese Methoden sind auch an Kobalt ausprobiert worden. Die zum Nachweis besonders geeigneten Co-Linien sind von Pollock und Leonard[81]), Hartley und Moss[83]), de Gramont[84, 85]), Twyman[88]), Löwe[92]) und Kraemer[94]) angegeben worden; sie sind auch von Lundegårdh[76]) wiedergegeben. In Tabelle 2 sind sie — soweit es sich um Bogenlinien handelt — durch eingeklammerte Zahlen bezeichnet. Die Auswahl ist nicht ganz übereinstimmend, wie aus folgender Tabelle 4 ersichtlich ist. Die Termanalyse zeigt, daß es sich bei den beiden ersten Gruppen der empfindlichen Linien in Tabelle 4 um solche des neutralen Co-Atoms

Literatur S. 73.

handelt; die meisten davon führen aber nicht zum Grundterm; die Linien der kurzwelligen Gruppe (2200—2600 Å) gehören dem Co^+-Spektrum an.

Was die Empfindlichkeit anbetrifft, so ist z. B. nach Löwe[92]) das Co-Spektrum noch bei einem Co-Gehalt von 0,001% in Lösung gut zu sehen; in festen Cu/Co-Legierungen bestimmte Negresco[89]) bis zu 0,0001% Co.

Weitere Angaben über Anwendungen der Spektralanalyse auf die Bestimmung des Co in Metallegierungen findet man bei de Gramont[86]), Bayle und Amy[91]) und Kellermann und Schließmann[90]).

Ordnung und Deutung des Spektrums

Die Grundlagen der theoretischen Deutung von Spektren sind im Band „Edelgase" (Band IV, 3, 1, S. 192—211 dieses Handbuchs) erläutert worden. Dort ist in erster Linie die sog. „Serienanalyse" berücksichtigt worden; die bei komplizierteren Spektren an ihre Stelle tretende „Multiplettanalyse" ist im Band „Eisen" (Bd. IV, 3, 2, S. A 26) kurz erläutert worden. Das Spektrum des Kobalts ist demjenigen des benachbarten Eisens in bezug auf Linienreichtum durchaus ähnlich; auch beim Kobalt findet daher vor allem die Multiplettanalyse ihre Anwendung.

Von den 2000 Linien, die im Spektrum des Kobalts bekannt sind, konnten bis jetzt etwa 1300 in das Termschema des neutralen Co-Atoms eingeordnet werden; dazu kommen noch 200 Linien, die als solche des Co^+-Ions gedeutet, und 60 Linien im extremen Ultraviolett, die als dem Co^{4+}-Ion angehörig erkannt wurden; etwa 700 Linien, darunter auch manche starke, bleiben noch nicht klassifiziert.

Das Ion Co^{4+} (Spektrum Co V, Funkenspektrum vierter Ordnung)

Von den hochionisierten Formen des Co-Atoms ist nur das Ion Co^{4+} spektroskopisch bekannt. Frl. Gilroy[65]) hat die Spektren einer Reihe von „vanadiumähnlichen Ionen": Cr^+, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+} . . . untersucht und mit Hilfe der Intervallgesetze eine Anzahl von Linien in jedem dieser Spektren eingeordnet. So gelang es auch, im Spektrum eines Kobalt-Vakuumfunkens 58 Linien, die im Gebiet 400—1500 Å liegen, als Co^{4+}-Linien zu klassifizieren. Dabei wurden die in Tabelle 5 zusammengestellten 9 Multipletterme bestimmt. Das Ion Co^{4+} enthält eine ungerade Zahl (5) Valenzelektronen, besitzt daher geradzahlige Multipletts; die höchste mögliche Multiplizität ist $R = 5 + 1 = 6$ (Sextetts). Am Beginn der Eisenperiode findet nach der Bohrschen Theorie des periodischen Systems ein Überspringen der Elektronengruppe 3d und eine vorzeitige Ausfüllung der Gruppe 4s statt; bei der Erhöhung der Kernladung erfolgt aber eine Wiederherstellung der normalen Gruppenordnung; dementsprechend befinden sich auch im Grundzustand des Co^{4+}-Ions alle 5 Valenzelektronen in „normaler" Weise in der Gruppe 3d. Diese ist somit gerade zur Hälfte ausgefüllt, was nach den allgemeinen Regeln zu einem S-Term als Grundterm führt (Term $d^5 \cdot {}^6S$ in Tabelle 5). Der tiefste Term der Konfiguration $3d^4 4s$ liegt nach Tabelle 5 etwa 50000 cm^{-1} über dem Grundterm; die übrigen bekannten Terme gehören den Konfigurationen $3d^4 4p$ und $3d^4 4d$ an. Natürlich ist erst ein kleiner Teil der möglichen Terme bekannt; so müßten z. B. schon der Konfiguration d^5 nach allgemeinen Regeln außer dem einzigen Sextetterm ${}^6S$ noch vier Quartetterme und 11 Dubletterme entsprechen.

Mit Hilfe des Moseley-Diagramms, das die Terme in der isoelektronigen Reihe Cr^+ bis Co^{4+} als Funktion der Ordnungszahl darstellt, extrapolierte Frl.

Literatur S. 73.

Gilroy den Absolutwert des Grundterms $d^5 \cdot {}^6S$ zu 673·859 cm^{-1}, und somit die Ionisierungsspannung des Ions Co^{4+} zu 83,1 Elektronenvolt. Alle Terme in Tabelle 5 sind auf die Ionisation als Nullpunkt bezogen.

Beim Co^{4+}-Ion sind alle Terme „normal", d. h. den höheren J-Werten entsprechen auch höhere Multiplettkomponenten. Bei den Systemen Co^+ und Co werden wir dagegen fast ausschließlich „invertierte" Multipletts antreffen, bei denen den größeren J-Werten tiefere Terme gehören. Die Ursache liegt darin, daß, nachdem eine Elektronengruppe mehr als zur Hälfte ausgefüllt ist, die Mannigfaltigkeit der J-Werte in genau derselben Weise durch die Verteilung der „Elektronenlücken" bestimmt wird, wie sie vorher durch die Verteilung der Elektronen bestimmt war; bei der Berechnung der Atomenergien, also der Termwerte, geben aber die „Lücken" Beiträge vom entgegengesetzten Vorzeichen, als die Elektronen.

Tabelle 5

Terme des Co^{4+}-Ions

Elektronen-konfiguration	Term	J-Werte	Termwerte cm^{-1}
$3d^5$	^6S	2½	673859
$3d^4 4s$	^6D	½ bis 4½	512162 bis 509796
	^4D	½ „ 3½	502583 „ 501264
$3d^4 4p$	^6F	½ „ 5½	439711 „ 435484
	^6D	½ „ 4½	435463 „ 431194
	^6P	½ „ 3½	433437 „ 431488
	^4P	½ „ 2½	433306 „ 431976
	^4F	1½ „ 4½	427025 „ 426409
	^6G	1½ „ 6½	340369 „ 337287

Das Ion Co^+ (Spektrum CoII, Funkenspektrum erster Ordnung)

Das Ion Co^+ hat dieselbe Anzahl von Elektronen wie das neutrale Eisenatom, muß also auch dieselbe Mannigfaltigkeit von Termen besitzen. Nachdem Laporte[98]) die Natur des Grundterms richtig vorausgesagt und Russell[99]) durch Homologiebetrachtungen in der Reihe der Termwerte aller Eisenmetalle einige Linien des Co^+ eingeordnet hatte, wurde die systematische Analyse des Co^+-Spektrums von Meggers[56]) begonnen und von Findlay[57]) fortgesetzt. Es wurden insgesamt etwa 200 Linien im Bezirk 1940—3620 Å zu Multipletts zuzusammengestellt und als Kombinationen von 16 Multiplettermen (9 Quintetts und 7 Tripletts) erkannt. Die Terme sind mit den zugehörigen Elektronenkonfigurationen und Termwerten in Tabelle 6 zusammengestellt. Auch hier ist natürlich erst ein kleiner Ausschnitt aus dem gesamten Termsystem bekannt — nämlich fast alle Terme, die aus den beiden tiefsten Termen $3d^7 . {}^4F$ und $3d^7 \cdot {}^4P$ des Co^{2+}-Ions durch Hinzufügung eines 3d-, 4s-, 4p- oder 5s-Elektrons entstehen können. Alle Terme — bis auf den nur partiell invertierten Term Nr. 16 — sind vollständig invertiert (vgl. oben beim Co^{4+}).

Obwohl die Terme der Konfigurationen $3d^7 4s$ und $3d^7 5s$ die ersten Glieder von zwei Serien darstellen und die Extrapolation der Seriengrenze — und somit die Bestimmung der Ionisationsenergie — erlauben, sind die Terme in Tabelle 6 noch von dem Grundterm als Nullpunkt gezählt worden. Da die Ionisierungsspannung (vgl. S. 43) 17,1 Elektronenvolt beträgt, müßten zur Umrechnung auf Ionisation als Nullpunkt alle Termwerte in Tabelle 6 von 138700 cm^{-1} abgezogen werden.

Literatur S. 73.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, entspricht der Grundterm der Konfiguration $3d^8$ — also einer „normalen" Elektronenverteilung. Wie im Artikel „Eisenspektrum" dargestellt, findet man im Bogenspektrum des Eisens als Grundterm den Term ^5D, der der Konfiguration $3d^6 4s^2$ angehört. Die Erhöhung der Kernladung von 26 auf 27 genügt also, um die beiden 4s-Elektronen des Eisens in die 3d-Gruppe „hinüberzuziehen" und die normale Ordnung vollkommen wieder herzustellen. (Im Fe-Spektrum lagen die Terme der Konfiguration $3d^8$ — s. dort Tabelle 6 — noch 20000 cm^{-1} über dem Grundterm.) Die Terme der Konfiguration $3d^7 4s$ behalten im Co^+-Spektrum die Bedeutung von tiefen metastabilen Termen, die sie auch in dem Fe-Spektrum besaßen.

Die energetische Anordnung der Terme bei einer gegebenen Elektronenkonfiguration entspricht in Tabelle 6 durchgehend den allgemeinen Regeln von Hund. (Die Terme liegen um so tiefer, je höher ihre Multiplizität und — bei gegebener Multiplizität — je höher ihre Quantenzahl L ist; d. h. die S-Terme über den P-Termen, diese über den D-Termen, usw.). Man findet aber zwei Ausnahmen bei der Konfiguration $d^7 p$: der Term Nr. 7 müßte vor Nr. 5, der Term Nr. 15 hinter Nr. 17 liegen.

Tabelle 6

Spektralterme des Co^+-Ions

Entstanden aus dem Co^{2+}-Ion im Zustand:	Elektronen-konfiguration	Term	J-Werte	Termwerte	Nr.	Anm.
$3d^7 \cdot {}^4F$	$3d^8$	^3F	4, 3, 2	0 bis 1597,2	1	
		^3P	2, 1, 0	—	2	*)
	$3d^7 4s$	^5F	5, 4, 3, 2, 1	3350,5 bis 5204,5	3	
		^3F	4, 3, 2	9812,7 bis 11321,5	4	
	$3d^7 4p$	^5F	5, 4, 3, 2, 1	45197,8 bis 46786,3	5	
		^5D	4, 3, 2, 1, 0	46320,8 „ 47995,1	6	
		^5G	6, 5, 4, 3, 2	47078,2 „ 48388,1	7	
		^3G	5, 4, 3	48555,9 bis 50035,9	8	
		^3F	4, 3, 2	49697,5 „ 50913,8	9	
		^3D	3, 2, 1	51512,2 „ 52684,5	10	
	$3d^7 5s$	^5F	5, 4, 3, 2, 1	84012,3 bis 85874,1	11	
		^3F	4, 3, 2	85479,2 bis 86937,7	12	
$3d^7 \cdot {}^4P$	$3d^8$	^3F	identisch mit Nr. 1 und 2			
		^3P				
	$3d^7 4s$	^5P	3, 2, 1, (0)	17771,5 bis 18338,5	13	**)
		^3P	2, 1, 0	—	14	*)
	$3d^7 4p$	^5S	2	56010,6	15	
		^5D	3, 2, 1, 4, 0	61240,8 bis 61457,9	16	***)
		^5P	3, 2, 1, (0)	63344,1 „ 63665,0	17	**)
		^3P	2, (1, 0)	63615,7	18	**)
		^3S	1	—	19	*)
		^3D	3, 2, 1	—	20	*)

*) Noch unbekannt.
**) Ein Teil der Komponenten noch unbekannt.
***) Nur partiell invertiert (Reihenfolge J = 3, 2, 1, 4, 0).

Literatur S. 73.

Tabelle 7

Spektralterme des Co-Atoms

Nr.	Elektronen-konfiguration	Term	J-Werte der Komponenten	Termwert (cm^{-1}) von	bis
1	$3d^74s^2$	a^4F	4½, 3½, 2½, 1½	0	1809,30
2	$3d^84s$	b^4F	4½, 3½, 2½, 1½	3482,76	5075,75
3	,,	a^2F	3½, 2½	7442,39	8460,77
4	,,	a^4P	2½, 1½, ½	13795,44	14399,15
5	$3d^74s^2$	b^4P	2½, 1½, ½	15183,98	16195,54
6	$3d^84s$	a^2G	4½, 3½	16467,80	17233,60
7	$3d^74s^2$	a^2D	1½, 2½	16470,60	16778,12
8	$3d^84s$	a^2P	1½, ½	18389,51	18774,99
9	$3d^74s^2$	b^2P	1½, ½	20500,70	21215,86
10	$3d^84s$	b^2D	2½, 1½	21920,06	23152,51
11	$3d^74s4p$	^6F	5½, 4½, 3½, 2½, 1½, ½	23611,72	25232,72
12	,,	^6D	4½, 3½, 2½, 1½, ½	24627,78	26250,33
13	,,	^6G	6½, 5½, 4½, 3½, 2½, 1½	25137,95	26597,55
14	,,	a^4F	4½, 3½, 2½, 1½	28345,80	29563,05
15	,,	a^4G	5½, 4½, 3½, 2½	28845,16	30102,88
16	,,	a^4D	3½, 2½, 1½, ½	29294,49	30742,55
17	,,	a^2G	4½, 3½	31699,61	32732,99
18	,,	a^2F	3½, 2½	31871,09	32781,64
19	,,	b^4D	3½, 2½, 1½, ½	32027,42	33449,04
20	,,	b^4G	5½, 4½, 3½, 2½	32430,56	33674,32
21	,,	b^4F	4½, 3½, 2½, 1½	32841,91	34196,11
22	,,	b^2G	4½, 3½	33439,64	34133,50
23	$3d^74s4p$	a^2D	2½, 1½	33462,80	34352,38
24	$3d^84p$	b^2F	3½, 2½	35450,51	36329,79
25	,,	b^2D	2½, 1½	36092,40	36875,06
26	$3d^74s4p$	c^4D	3½, 2½, 1½, ½	39649,04	41101,64
27	,,	c^4F	4½, 3½, 2½, 1½	41225,4	42796,7
28	,,	c^4G	5½, 4½, 3½, 2½	41528,3	43199,4
29	,,	a^4P	2½, ½, 1½	41968,74	41969,78
30	$3d^74s4p$	m^2F	2½, 3½	43242,89	43398,50
31	,,	n^2F	2½, 3½	43425,63	43555,16
32	,,	m^2D	1½, 2½	43911,36	43921,75
33	$3d^85s$	α^4F	4½, 3½, 2½	44781,94	46375,00
34	$3d^74s5s$	α^6F	5½, 4½, 3½, 2½, 1½	45675,88	47528,32
35	$3d^85s$	α^2F	3½, 2½	45924,79	46745,79
36	$3d^74s4p$	m^4D	3½, 2½, 1½	46872,53	47905,21
37	$3d^74s5s$	β^4F	4½, 3½, 2½, 1½	47524,42	49078,33
38	$3d^74s4p$	n^4D	3½, 2½, 1½	48217,32	48571,64

Das neutrale Co-Atom (Spektrum CoI, Bogenspektrum des Kobalts)

Die Zusammenstellung von Linienmultipletts im Bogenspektrum des Kobalts wurde 1924 von Walters[95]) begonnen; er fand 12 Quartettkombinationen. Viel erfolgreicher waren ein Jahr später Catalán und Bechert[96, 97]), die bereits 93 Multipletts zusammenstellen konnten und damit 500 Co-Linien in das Termschema einordneten. Eine Ergänzung ihrer Termanalyse lieferte Russell[99, 100]) durch Betrachtung von homologen Spektrallinien bei allen Elementen der Eisenperiode. Dabei konnte er[99]) einige höhere Glieder von Linienserien in dem Kobaltspektrum identifizieren und aus ihnen die Ionisierungsspannung zu 7,81 Volt berechnen. Einen weiteren Beitrag lieferten Meggers und Walters[34]) anläßlich ihrer Untersuchung des Absorptionsspektrums. Einen bedeutenden Fortschritt erzielte Catalán in zwei weiteren Arbeiten[101, 104]), in denen er die Gesamtzahl der eingeordneten CoI-Linien auf etwa 1300 brachte; sie konnten auf Kombina-

Literatur S. 73.

Tabelle 8

Entstehung der Co-Terme aus den tiefsten Termen des Co^+

Elektronen-konfiguration	Co^+ Term	Nr. in Tabelle 6	Elektronen-konfiguration	Co Term	Nr. in Tabelle 7
$3d^8$	^3F	1	$3d^84s$	^4F ^2F	2 3
			$3d^84p$	$^4G, ^4F, ^4D$ $^2G, ^2F, ^2D$	20, 21, 19 22, 24, 25
			$3d^85s$	^4F ^2F	33 35
	^3P	2 (fehlt)	$3d^84s$	^4P ^2P	4 8
	^1G	fehlt	$3d^84s$	^2G	6
	^1D	fehlt	$3d^84s$	^2D	10
$3d^74s$	^5F	3	$3d^74s^2$	^4F	1
			$3d^74s4p$	$^6G, ^6F, ^6D$ $^4G, ^4F, ^4D$	13, 11, 12 15, 14, 16
			$3d^74s5s$	^6F ^4F	34 37
	^3F	4	$3d^74s^2$	^2F	fehlt
			$3d^74s4p$	$^4G, ^4F, ^4D$ $^2G, ^2F, ^2D$	28, 27, 26 17, 18, 23
	^5P	13	$3d^74s^2$	^4P	5
			$3d^74s4p$	$^6D, ^6P, ^6S$ $^4D, ^4P, ^4S$	fehlen 36, 29, fehlt
	^3P	14 (fehlt)	$3d^74s^2$	^2P	9
			$3d^74s4p$	$^4D, ^4P, ^4S$ $^2D, ^2P, ^2S$	38, fehlen 32, fehlen

tionen von 4 Sextettermen, 18 Quartettermen und 17 Dublettermen zurückgeführt werden; außerdem wurden einige noch unvollständig gedeutete Terme bestimmt. Die endgültig identifizierten 38 Multipletterme sind in Tabelle 7 in der Reihenfolge ihrer Größen angeführt; der tiefste Term ist als Nullpunkt benutzt worden (obwohl man auch hier — wie schon beim Co^+ erwähnt — die Termwerte mit Hilfe der bekannten Ionisierungsspannung auf die Ionisation als Nullpunkt umrechnen könnte; zu diesem Zwecke müßten alle Termwerte von 63340 cm^{-1} abgezogen werden). Die Bezeichnung der Terme mit den Buchstaben a, b, m, n, α, β dient nur dazu, um Terme gleicher Art voneinander zu unterscheiden. Die Angabe der Elektronenkonfiguration würde zu einer solchen Unterscheidung nicht immer ausreichen, z. B. gibt es vier $3d^74s4p \cdot {}^4D$-Terme: a^4D, c^4D, m^4D und n^4D.

In Tabelle 8 sind dieselben Terme in „genetischer" Reihenfolge zusammengestellt, wie sie aus den tiefsten Termen des Ions Co^+ durch Hinzufügung eines weiteren Valenzelektrons entstehen. Dabei fällt es vor allem auf, daß der Grundterm des neutralen Co-Atoms, $d^7s^2 \cdot {}^4F$ nicht aus dem Grundterm des Co^+-Ions,

Literatur S. 73.

$d^8 \cdot {}^3F$ entsteht, sondern aus einem angeregten, metastabilen Co+-Term, $3d^74s \cdot {}^5F$ (durch Hinzufügung eines weiteren s-Elektrons). Wir begegnen hier wieder einer Abweichung vom Bohrschen „Aufbauprinzip". Nach diesem sollte weder eine Erhöhung der Kernladung bei gleichbleibender Elektronenzahl, noch eine Erhöhung der Elektronenzahl bei unveränderter Kernladung zu einer Änderung der Elektronenkonfiguration führen; dagegen sahen wir beim Übergang vom Fe zum isoelektronigen Co+ einen Platzwechsel von zwei Elektronen (Ersatz der Konfiguration d^6s^2 durch die „normale" Konfiguration d^8), und begegnen jetzt beim Übergang vom Co+ zum Co einer umgekehrten Anomalie; nicht nur das neu hinzukommende Elektron wird (entgegen der „normalen" Gruppenfolge) in der 4s-Gruppe statt in der 3d-Gruppe gebunden, sondern gleichzeitig wird noch ein weiteres Elektron, das im Co+ bereits „normal" in der Gruppe 3d eingefangen war, ebenfalls in die Gruppe 4s hinübergezogen. Dieses Schwanken der Valenzelektronen zwischen den Gruppe 3d und 4s ist für die ganze Eisengruppe charakteristisch.

Der tiefste aus dem Grundterm des Co+ entstandene Co-Term liegt allerdings, wie aus den Tabellen 7 und 8 ersichtlich, nur 3500 cm^{-1} (0,43 Elektronenvolt) über dem Grundterm. Im übrigen sieht man aus Tabelle 8, daß die meisten Co-Terme, die theoretisch aus den tiefsten Co+-Termen durch Hinzufügung eines 4s- oder 4p-Elektrons entstehen könnten, auch tatsächlich aufgefunden wurden; der wichtigste noch fehlende tiefe Term ist der aus dem Term $d^7s \cdot {}^3F$ des Co+ abgeleitete ${}^2F$-Term. Anderseits leiten sich einige Co-Terme in Tabelle 8 von Co+-Termen, die zwar theoretisch existieren sollten (z. B. $d^8 \cdot {}^3P$), aber empirisch im Co+-Spektrum noch unbekannt sind. Am unklarsten ist die Entstehung des in Tabelle 7 angeführten tiefen Terms $d^7s^2 \cdot {}^2D$ (Nr. 7).

Zur Erklärung des Aufbaus der Tabelle 8 sei an folgendes erinnert: die Hinzufügung eines neuen Valenzelektrons zu einer gegebenen Elektronenkonfiguration kann die Multiplizität entweder um 1 erhöhen oder um 1 erniedrigen (die Quantenzahl S wird entweder um den Drall des letzten Elektrons, $s = \frac{1}{2}$, erhöht, oder um diesen Betrag vermindert); gleichzeitig kann die Quantenzahl L um $\pm l, \pm l - 1, \ldots 0$ geändert werden, wenn l den Bahnimpuls des neuen Elektrons bedeutet. Praktisch bedeutet dies, daß ein hinzugefügter s-Elektron ($l = 0$) den L-Wert (also den Termtypus) unverändert läßt, und daß die Hinzufügung eines p-Elektrons ($l = 1$) eine „Termtriade" erzeugt. Einschränkungen erfahren diese Regeln infolge des Pauli-Verbots, wenn das neue Elektron in eine bereits zum Teil besetzte Gruppe aufgenommen wird (Beispiel: aus dem Co+-Term $d^7s \cdot {}^5F$ entsteht durch Hinzufügung eines weiteren 4s-Elektrons nur ein Quartett-, und kein Sextetterm).

Alle Terme in Tabelle 7 (bis auf die Terme Nr. 7, 29, 30, 31, 32) sind vollständig invertiert (vgl. S. 38).

Die Terme, die den Konfigurationen $3d^74s^2$ und $3d^74s5s$ entsprechen, bilden die ersten zwei Glieder von Serien; ebenso die Terme der Konfigurationen $3d^84s$ und $3d^85s$. Sie können zur Extrapolation der Seriengrenze und der Ionisierungsspannung verwandt werden.

Die Ionisierungsspannungen

Da direkte Elektronenstoßmessungen bei Schwermetallen fehlen, müssen die Ionisierungsspannungen durch Extrapolation der Seriengrenzen in den Linienserien berechnet werden; dabei stehen meist nur zwei oder drei erste Serienglieder zur Verfügung, so daß die Extrapolation nicht sehr genau durchgeführt werden

Literatur S. 73.

kann. Als Hilfmittel kann man auch die Interpolation der Termwerte zwischen den Nachbarelementen im periodischen System benutzen.

Erste Ionisierungsspannung, Energie des Übergangs Co → Co+. Außer der Hauptionisierungsspannung, die dem Übergang von dem Grundzustand des neutralen Atoms zu dem Grundzustand des einwertigen Ions entspricht, kann man bei Elementen mit mehreren tiefen metastabilen Zuständen noch weitere Ionisierungsspannungen definieren, die den Übergängen von den verschiedenen metastabilen Zuständen des Atoms zu den tiefen Zuständen des Ions entsprechen. Wie aus den Tabellen 6 und 7 ersichtlich, kommt beim Co-Atom neben dem Grundzustand $d^7s^2 \cdot {}^4F$ hauptsächlich der tiefe Zustand $d^8s \cdot {}^4F$, beim Co+-Ion neben dem Grundterm $d^8 \cdot {}^3F$ der Term $d^7s \cdot {}^5F$ in Frage. Tabelle 9 enthält die Ionisierungsspannungen, die den Energiedifferenzen zwischen diesen vier Zuständen entsprechen; sie wurden von Russell[99]) berechnet.

Tabelle 9

Die ersten Ionisierungsspannungen des Kobalt-Atoms

von Co:	über die Anregung von:	nach Co+	Energie in Elektronen-Volt
$d^7s^2 \cdot {}^4F$	einem s-Elektron	$d^7s \cdot {}^5F_1$	8,22
$d^8s \cdot {}^4F$	einem s-Elektron	$d^8 \cdot {}^3F_2$	7,38
$d^8s \cdot {}^4F$	einem d-Elektron	$d^7s \cdot {}^5F_1$	7,79
$d^7s^2 \cdot {}^4F$	zwei s-Elektronen	$d^8 \cdot {}^3F_2$	**7,81**

Die letzte, fettgedruckte Zahl bedeutet die Hauptionisierungsspannung. Zu beachten ist, daß diese beim Kobalt keinem direkt realisierbaren spektralen Vorgang entspricht; denn der Übergang vom Grundterm des Co zum Grundterm des Co+ bedeutet nicht nur das Abreißen eines 4s-Elektrons, sondern außerdem noch die Überführung eines zweiten solchen Elektrons in die Gruppe 3d. (Die verschiedenen Ionisierungen sind ja nichts anderes als die Umkehrungen der S. 41—42 besprochenen und in Tabelle 8 dargestellten Vorgänge der Entstehung der Co-Terme aus den Termen des Co+-Ions durch Einfangen eines zusätzlichen Valenzelektrons.)

Zweite Ionisierungsspannung, Energie des Übergangs Co+ → Co²+. Für die Energien der Übergänge vom Grundterm und von dem tiefsten metastabilen Term des Co+ zum Grundterm des Co²+, berechnete Findlay[57]) aus den beiden ersten Gliedern der Termserie $3d^74s \cdot {}^5F$ und $3d^75s \cdot {}^5F$ (vgl. Tabelle 6) die folgenden Werte:

Energie des Übergangs:			
von Co+	über die	nach Co²+	Elektronenvolt
$d^8 \cdot {}^3F$	Anregung eines 3d-Elektrons	$d^7 \cdot {}^4F$	**17,1**
$d^7s \cdot {}^5F$	Anregung eines 4s-Elektrons	$d^7 \cdot {}^4F$	16,9

Dritte und vierte Ionisierungsspannung, Energie der Übergänge Co²+ → Co³+ und Co³+ → Co⁴+. Diese Größen können bis jetzt nur roh aus dem Gang der entsprechenden Werte im periodischen System extrapoliert werden. Die bekannten Werte betragen:

Literatur S. 73.

	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Dritte Ionisierungsspannung	24,6	28,0	29,6	—	—
Vierte Ionisierungsspannung	—	43,06	48,3	50,4	56,8

Man kann daraus für Kobalt etwa

35 Elektronenvolt für die dritte und
60 ,, für die vierte Ionisierungsspannung extrapolieren, Werte, die auf etwa ± 3 Elektronenvolt richtig sein dürften.

Fünfte Ionisierungsspannung, Energie des Übergangs $Co^{4+} \rightarrow Co^{5+}$. Diese Größe ist wieder spektroskopisch bekannt; sie wurde von Gilroy[65]) nach S. 38 zu 83,1 Elektronenvolt extrapoliert.

Tabelle 10

Hauptionisierungsspannungen des Kobalts und seiner Ionen in Elektronenvolt.

$Co \rightarrow Co^{+}$	$\rightarrow Co^{2+}$	$\rightarrow Co^{3+}$	$\rightarrow Co^{4+}$	$\rightarrow Co^{5+}$	$Co \rightarrow$ Co^{+}	Co^{2+}	Co^{3+}	Co^{4+}	Co^{5+}
7,81	17,1	(35)	(60)	83,1	7,81	24,9	(60)	(120)	(203)

Im rechten Teil der Tabelle 10 sind die für den Chemiker wichtigen Energiewerte zusammengestellt, die der direkten Bildung von verschiedenwertigen positiven Ionen aus dem neutralen Atom entsprechen. Diese Zahlen gehen in die theoretischen Berechnungen der Bildungswärme von Ionen in Lösungen, von Ionengittern usw. ein; mit ihrer Hilfe berechneten z. B. Rabinowitsch und Thilo[106]) und Thilo[107]) die möglichen Valenzzahlen des Kobalts in seinen Halogenverbindungen.

Röntgenspektrum des Kobalts

Nach der Stellung des Kobalts im periodischen System kann sein Röntgenspektrum die drei Serien K, L und M enthalten; denn nach S. 27 enthält der Atomrumpf des Co-Atoms ein-, zwei- und dreiquantige Elektronengruppen. Der primären Ionisation in der 1s-Elektronengruppe entspricht die K-Serie, der Ionisation in den Gruppen 2s und 2p die L-Serie, der Ionisation in den Gruppen 3s und 3p die M-Serie. Schon die L-Serie ist weich, die M-Serie muß beim Kobalt im Übergangsgebiet zum optischen Spektrum liegen.

Die K-Serie

Die ersten Messungen der Wellenlängen von Kobaltröntgenlinien wurden von Moseley[3]) ausgeführt. Genauere Wellenlängenangaben über die K-Serie finden sich bei Siegbahn und Stenström[108]), Siegbahn[109]), Stensson[111]), Hjalmar[112]), Dolejšek[113]), eine Zusammenfassung dieser Arbeiten bei Siegbahn[114]); spätere Untersuchungen wurden von Lang[116]), Ortner[121]), Eriksson[124]), Beuthe[130]) und Kawata[134]) ausgeführt. In der Tabelle 11 sind nur die neusten Werte zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Zuordnung der Linien zu bestimmten Elektronensprüngen, die zweite — die rationelle Linienbezeichnung mit Hilfe der allgemeinen optischen Termsymbole, die dritte und die vierte — die in der Röntgenspektroskopie übliche „konventionelle" Term- und Linienbezeichnung.

Literatur S. 73.

Tabelle 11
Die K-Serie des Kobalts. Wellenlängen in X.-E. (= 10^{-11} cm)

Elektronensprung	Termkombination optische Bezeichnung	röntgenoskop. Bezeichnung	Linien Bezeichng. n. Siegbahn	Wellenlängen nach Siegbahn [114]	Lang [116]	Eriksson [124]	Beuthe [130]	Kawata [134]	Intensität nach Meyer [129]
2p → 1s	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$	$L_{II} - K$	$K\alpha_2$	1790,06	1789,48	1789,187	—	—	53,2
	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$	$L_{III} - K$	$K\alpha_1$	1785,78	1785,28	1785,287	—	—	100
3s → 1s (verboten!)	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2S_{\frac{1}{2}}$	$M_I - K$	$K\eta$	—	—	—	1641,7	—	(0)
3p → 1s	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$	$M_{II,III} - K$	$K\beta_1$	1617,15	1617,13	1617,436	—	—	19,1
3d → 1s (verboten!)	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2D_{\frac{3}{2},\frac{5}{2}}$	$M_{IV,V} - K$	$K\beta y$	—	—	—	1603,4	—	0,23
4p → 1s	$1^2S_{\frac{1}{2}} - 4^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$	$N_{II,III} - K$	$K\beta_2$	1606	—	1605,62	1605,4	1605,4	

Das Verhältnis der Intensitäten $K\alpha_2 : K\alpha_1$ liegt nahe beim theoretischen Wert 1 : 2, zeigt aber eine kleine Abweichung (vgl. beim Eisen). Die Linie $K\beta_2$ ist relativ schwach, da das Niveau 4p in gewöhnlichen, unangeregten Co-Atomen noch unbesetzt ist („halboptische" Linie). Die Linien $K\beta y$ und $K\eta$ sind nach der Deutung von Beuthe[130]) schwache „verbotene" Linien, die gegen die „l-Auswahlregel" verstoßen ($\Delta l = 0$ bei $K\eta$, $\Delta l = 2$ bei $K\beta y$). Außer diesen haben Ortner[121]), Eriksson[124]) und Kawata[134]) noch drei weitere schwache Begleiter in der Nähe der $K\beta_1$-Linie gefunden:

$$K\beta' = 1620{,}3\ (\text{O.});\ 1620{,}11\ (\text{E.});\ K\beta'' = 1610{,}14\ (\text{K.});$$
$$K\beta''' = 1602{,}68\ (\text{K.}).$$

Es sind dies vielleicht „Funkenlinien", d. h. Linien, deren Ausgangsniveau einer doppelten Ionisation entspricht, in der K-Schale und in einer äußeren Elektronengruppe.

Bei Siegbahn und Ray[118]), Seljakow, Krasnikow und Stellezky[123]), Dolejšek und Filčakova[125]) und Valašek[135]) finden sich genauere Angaben über die Aufspaltung des Kα-Dubletts, die Linienbreite und Linienstruktur.

Die Grenze der K-Serie (die K-Kante) wurde in Absorption zuerst von Duane und Kang-Fuh-Hu[110]) untersucht. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen der späteren Messungen in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12
K-Hauptkante des Kobalts

Beobachter	K-Kante in X.-E. metall. Kobalt	Co^{2+}-Verbb.	Co^{3+}-Verbb.
Duane, Kang-Fuh-Hu[110]) . . .	1601,8	—	—
de Boer[122]).	1604,2	1602,9	1602,2
Dolejšek, Pestrecow[127])	1604,4	—	—
Åse[138])	1604,0	—	—
Ben Kievit, Lindsay[133]). . . .	1604,3	—	—
Valouch[137])	1604,4	1602,2*) 1602,5**)	—

*) $CoCl_2$ in roter wäßriger Lösung.
**) $CoCl_2$ in blauer alkoholischer Lösung.

Literatur S. 73.

Im Kobaltmetall wurde von Ben Kievit und Lindsay[133]) auch die Feinstruktur der K-Absorptionskante untersucht; sie fanden folgende Nebenkanten:

	Hauptkante	Nebenkanten I.	II.	III.	IV.
Wellenlänge in X.-E.	1604,3	1601,9	1595,4	1586,6	1557,0
Abstand von der Hauptkante in Elektronenvolt	—	11,6	43	152	234

Die Gesamtbreite der Kantenstruktur beträgt demnach fast 250 Elektronenvolt; wie schon im Abschnitt „Eisen" erwähnt wurde, reicht die Kosselsche Theorie (Hebung des K-Elektrons auf verschiedene optische Bahnen) zur Erklärung einer so breiten Struktur nicht aus, da der ganze „Spielraum" der äußeren Bahnen im freien Co-Atom innerhalb von 8 Volt liegt.

Versuche, die Erscheinung durch mehrfache Ionisationen (z. B. gleichzeitige Ionisation in der K- und in der L-Schale) zu deuten, haben ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultat geführt. Die Erklärung muß nicht in den Eigenschaften des freien Atoms, sondern in denen des festen Körpers gesucht werden, worauf auch die Verschiedenheit der Kantenstruktur bei verschiedenen festen Verbindungen desselben Elements hinweist. Tatsächlich hat die wellenmechanische Theorie des festen Zustands folgenden wichtigen Unterschied zwischen den Elektronenbahnen in einem einzelnen Atom und in einem Kristallgitter festgestellt: Im freien Atom gibt es eine (oder einige) Serien von „erlaubten" Energieniveaus, die mit wachsender Energie immer enger benachbart liegen und in der Höhe von 5—25 Volt (je nach der Ionisierungsspannung des Elements) zu einem Kontinuum zusammenfließen. In einem Kristall wird dagegen das Elektron bei einer Hebung auf immer höhere Energieniveaus eines Atoms nicht zu einem vollkommen freien „abionisierten" Elektron, sondern zunächst zu einem „Leitungselektron", d. h. zu einem „gemeinsamen" Elektron des ganzen Gitters. Für solche Elektronen gibt es zwar keine scharf gequantelte Energieniveaus mehr, aber auch kein vollständiges Kontinuum — vielmehr eine Reihe von immer breiter werdenden „erlaubten Energiezonen", unterbrochen durch immer enger werdende „verbotene Zonen". Auch wenn ein Elektron mit mehreren Hunderten von Elektronenvolt Überschußenergie ein Atom im Innern des Kristallgitters verläßt, kann es noch nicht jede beliebige kinetische Energie erhalten, sondern muß gewisse „verbotene" Energiezonen meiden. Dieser Umstand gibt, wie de Kronig[138a]) gezeigt hat, eine ungezwungene Erklärung für die Existenz einer ausgedehnten Struktur der Röntgenabsorptionskanten bei festen Körpern.

Die L-Serie

Da die L-Serie beim Kobalt schon sehr weich ist, konnte sie nicht nur mit Hilfe eines Kristallgitters (Fettsäurekristalle), sondern auch mit einem Strichgitter (bei streifendem Einfall) ausgemessen werden. Tabelle 13 enthält die Meßergebnisse:

Die L-Absorptionsgrenzen sind noch nicht direkt beobachtet worden; sie können aber aus der K-Grenze und den Wellengängen der entsprechenden Linien zu 13,35 Å. E. (L_{I}), 15,50 Å. E. (L_{II}) und 15,79 Å. E. (L_{III}) berechnet werden.

Literatur S. 73.

Tabelle 13

Die L-Serie des Kobalts. Wellenlängen in Å.-Einh. (= 10^{-8} cm)

Elektronensprung	Termkombination: Allgemeine optische Bezeichnung	Termkombination: Konventionelle röntgenosk. Bez.	Konvent. Linienbez. nach Siegbahn	Wellenlänge in Å.-Einh. Kristallgitter: S. u. Th.	Kristallgitter: Th.	Kristallgitter: Ka.	Strichgitter: Ke.	Strichgitter: H.
3s → 2p	$2^2P — 3^2S_{\frac{1}{2}}$	$M_I — L_{II}$	Lz	—	18,20	18,25	18,28	18,34
	$2^2P — 3^2S_{\frac{1}{2}}$	$M_I — L_{II}$	$L\eta$	—	17,77	17,86	—	—
3d → 2p	$2^2P_{1\frac{1}{2}} — 3^2D_{1\frac{1}{2}}$	$M_{IV,V} — L_{III}$	$L\alpha_1\ \alpha_2$	16,07	15,94	15,93	15,94	15,99
	$2^2P — 3^2D_{1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}}$	$M_{IV,V} — L_{II}$	$L\beta_1$	15,80	15,62	15,63	—	15,64
3p → 2s	$2^2S_{\frac{1}{2}} — 3^2P_{\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}}$	$M_{II,III} — L_I$	$L\beta_3\ \beta_4$	—	—	14,24	—	—

S. u. Th. = Siegbahn und Thoräus[119]; Th. = Thoräus[120]; Ka. = Karlsson[132]; Ke. = Kellström[128]; H. = Howe[131].

Röntgenterme

Aus der direkt beobachteten K-Absorptionsgrenze und den Wellenlängen der einzelnen Röntgenlinien kann man die Werte der Röntgenterme berechnen, d. h. die Energien des Kobaltatoms in den Zuständen, bei denen ein Elektron in der K- oder in der L-Schale fehlt, bezogen auf die Energie des normalen Atoms als Nullpunkt. Tabelle 14 enthält die von Siegbahn berechneten Termwerte in cm^{-1} und in den Einheiten ν/R, sowie in Elektronenvolt; die letzten Zahlen stellen die Ionisierungsspannungen des Kobaltatoms für die Ionisation in einer der inneren Elektronengruppen dar. Den p- und d-Elektronen entsprechen je zwei Ionisierungsspannungen, je nachdem, zu welchem Zustand sich die zurückgebliebenen Elektronen im Ion zusammenschließen.

Tabelle 14

Röntgenterme des Kobalts

Röntgentermbezeichnung	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	$M_{II,III}$	$M_{IV,V}$
Rationelle Termbezeichn.	$1^2S_{\frac{1}{2}}$	2^2S	$2^2P_{\frac{1}{2}}$	$2^2P_{1\frac{1}{2}}$	$3^2S_{\frac{1}{2}}$	$3^2P_{\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}}$	$3^2D_{1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}}$
Termwert in $cm^{-1} \cdot 10^{-6}$	62,33	7,49	6,54	6,33	0,834	0,52	0,06
Termwert in ν/R	568,1	68,3	58,8	57,7	7,6	4,7	0,5
Ionisierungsspannung in El. Volt	7686	923	796	781	103	63,6	7
Fehlendes Elektron . . .	1s	2s	2p	2 p	3p	3p	3d

Die Werte der letzten Spalte sind natürlich viel genauer aus dem optischen Spektrum bekannt; jedoch kann man in diesem Fall die röntgenoskopischen Werte nicht einfach durch die optischen ersetzen, weil sich diese auf freie Atome im Gasraum beziehen, während die Röntgenlinien an festen Stoffen gemessen werden; die Bindung im Kristall beeinflußt aber sicherlich die Bindungsenergie der äußeren Elektronen beträchtlich (der Einfluß der Bindung ist ja — vgl. Tabelle 12 — sogar noch in den Werten der K- und L-Terme nachweisbar).

Literatur S. 73.

Die M-Serie; photoelektrische Messungen

Die M-Serie des Kobalts müßte, wie bereits erwähnt, der Anregung in einer der Gruppen 3s oder 3p entsprechen; die Anregung in der Gruppe 3d gehört schon zum optischen Spektrum. Die röntgenoskopisch genau bestimmten M-Terme des Co (M_I und $M_{II, III}$) betragen nach Tabelle 14 60—100 Volt; die entsprechenden Seriengrenzen müßten also bei 120—190 Å liegen. Direkte optische Untersuchungen wurden in diesem spektroskopisch schwer zugänglichem Gebiet beim Kobalt noch nicht ausgeführt. Dagegen gibt es eine Anzahl von indirekten Messungen auf photoelektrischem Wege: eine Kobaltplatte wird mit Elektronen (10 bis 1000 Volt Energie) bombardiert und die Elektronengeschwindigkeit allmählich gesteigert. Jedesmal, wenn die Anregungsenergie einer Spektrallinie überschritten wird, steigt die Emission der Platte sprungweise; die Intensität der emittierten weichen Röntgenstrahlung wird durch ihren Photoeffekt gemessen. Auf diese Weise wurden von Levi[139]), Thomas[140]), Andrewes, Davies und Horton[141, 143]) und Richardson und Rao[146]) nicht weniger als 50 „kritische Potentiale" des Co zwischen 60 und 1000 Volt bestimmt.

Auf die Schwierigkeit der Deutung dieser großen Anzahl von kritischen Spannungen wurde schon im Band „Eisen" (S. A 38) hingewiesen; ihre Diskussion findet man, außer in den oben erwähnten Arbeiten, noch bei Davies und Horton[142]), Ray und Mazumdar[145]), Richardson und Chalklin[144]) und besonders ausführlich bei Richardson[147]). Die höheren Potentiale, in der Gegend 750—900 Volt, müßten mit einer Anregung in der L-Schale zusammenhängen; auch hier ist aber eine Übereinstimmung mit den spektroskopischen Termwerten nicht befriedigend, auch wenn man gleichzeitige Ionisierungen in zwei Schalen sowie Anregungen ohne vollständige Ionisierung mit in Betracht zieht. Die im Band „Eisen" referierte Auffassung von Richardson und Chalklin, nach der man fast alle gefundenen kritischen Spannungen bei den Metallen Fe, Co, Ni, Cu auf Kombinationen von 4 Termen unbekannter Natur (X_0 bis X_4) mit einer Rydbergserie von angeregten Termen zurückführen kann, hat sich nach den neueren Versuchen von Richardson und Rao[146]) als nicht ausreichend erwiesen. Es scheint, daß man hier an dieselbe Grenze für die Anwendung der einfachen atomtheoretischen Vorstellungen stößt, wie S. 31 bei der Deutung der Ionenspektren in Lösungen und S. 46 bei der Struktur der Röntgenabsorptionskanten: wenn es sich um äußere Teile der Elektronenhülle handelt, ist es nicht mehr möglich, die Atome einzeln für sich zu betrachten, sondern es muß die Wechselwirkung mit der Umgebung berücksichtigt werden. Wahrscheinlich wird die Erklärung der kritischen Potentiale in dem behandelten Gebiet in derselben Weise zu geben sein, wie die der Struktur der Röntgenkanten nach de Kronig[138a]): es wird sich um Unstetigkeiten handeln, die bei der Anregung eines äußeren Valenzelektrons auftreten in einem Energiegebiet, dem in einem einzelnen freien Atom bereits das vollständige Kontinuum der ionisierten Zustände entspricht; in einem festen Kristall ist aber dieses Kontinuum auch in beträchtlicher Höhe über der gewöhnlichen Ionisierung noch durch verbotene Energiezonen unterbrochen.

Literatur S. 73.

Magnetismus des Co-Atoms und seiner Ionen

Theoretische Einleitung

Magnetismus freier Atome und Ionen. In den atomtheoretischen Erläuterungen in den Bänden „Edelgase" und „Eisen" sind die magnetischen Eigenschaften der Atome nur flüchtig gestreift worden. Da die üblichen Angaben über die atomaren magnetischen Momente zu ihrer richtigen Anwendung die Kenntnis einiger allgemeiner Grundsätze erfordern, sollen hier einige Worte über die Theorie des atomaren Magnetismus vorausgestellt werden.

Die Beobachtungen der Aufspaltung von Spektrallinien im homogenen Magnetfeld (des Zeemaneffekts), der Ablenkung von Atomstrahlen im inhomogenen Feld (des Stern-Gerlach-Effekts), des gyromagnetischen Effekts (Einstein-de Haas- und Barnett-Versuch) und des paramagnetischen (bzw. ferromagnetischen) Verhaltens der Atome in verschiedenen Aggregatzuständen erlauben eine mehr oder weniger direkte Bestimmung der potentiellen Energie der Atome in dem Magnetfeld. Diese Energie E_m wird durch den Ausdruck:

$$E_m = -\mathfrak{H}\mu\cos(\mu\,\mathfrak{H}) \tag{1}$$

bestimmt, wo $\mathfrak{H}$ die Feldstärke und $\mu\cos(\mu\mathfrak{H})$ die Komponente des magnetischen Moments des Atoms in der Richtung des Feldvektors $\mathfrak{H}$ bedeuten.

Es liegt zunächst nahe, dem Atom auch ein bestimmtes, von äußeren Bedingungen wie Konzentration, Feldstärke, Temperatur usw. unabhängiges magnetisches Moment μ zuzuschreiben. Die Atombautheorie und die Erfahrung zeigen aber übereinstimmend, daß eine solche Annahme im allgemeinen nicht ausreicht; die magnetischen Eigenschaften der Atome lassen sich nicht durch eine einzige Konstante μ beschreiben. Schon für freie Atome ist μ von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ abhängig; für Atome und Ionen in Kristallen und Lösungen kommt noch ein Einfluß der umgebenden Teilchen — also auch der Natur des Verbindungspartners, der Konzentration und der Temperatur hinzu.

Wir betrachten zunächst die Verhältnisse bei einem freien Atom oder Atomion.

Wenn ein Elektronensystem ein mechanisches Drehpulsmoment (kurz Drehimpuls) I_L um den Kern hat, so besitzt es auch ein gleichgerichtetes magnetisches Moment von der Größe:

$$\mu_L = I_L \frac{e}{2\pi m c} \qquad \begin{array}{l} e, m = \text{Ladung und Masse des Elektrons,} \\ c = \text{Lichtgeschwindigkeit.} \end{array} \tag{2}$$

Der mechanische Drehimpuls des Elektronensystems um den Kern (der sich vektoriell aus den Bahnimpulsen der einzelnen Elektronen zusammensetzt) wird im Atommodell (in „Quanteneinheiten" $h/2\pi$ gemessen) durch die ganzzahlige „Bahnimpulsquantenzahl" L bestimmt. In der alten Bohr-Sommerfeldschen Theorie galt einfach

$$I_L = L\frac{h}{2\pi}, \tag{3a}$$

in der Quantenmechanik ist die Beziehung zwischen der Drehimpulsquantenzahl L und dem Drehimpuls etwas verwickelter:

Literatur S. 73.

$$l_L = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}. \quad (3b)$$

Das magnetische Moment, das durch den Elektronenumlauf erzeugt wird, beträgt also (quantenmechanisch gerechnet):

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \frac{e\,h}{4\pi m c} = \sqrt{L(L+1)}\,\mu_0, \quad (4)$$

wo $\mu_0 = eh/4\pi mc$ ist; mit der Loschmidtschen Zahl N_L multipliziert, bezeichnet man μ_0 als „Bohrsches Magneton":

$$B = N_L \mu_0 = 5564 \text{ erg. gauß}^{-1}.$$

Außer dem „Bahnimpuls" L hat das Elektronensystem nach dem Modell des Kreiselektrons noch einen zweiten mechanischen Drehimpuls, den „Elektronendrall" (der sich wiederum vektoriell aus den Drallen der einzelnen Elektronen zusammensetzt) von der Größe:

$$I_S = S \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (5a) \qquad \text{in der alten, bzw.} \qquad I_S = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (5b)$$

in der neuen Quantentheorie, wo S die „Drallquantenzahl" bedeutet. Obwohl die Quantenzahlen S „halbzahlig" ($S = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2} \ldots$) sind, nimmt die Theorie des Kreiselektrons an, daß ihnen „ganzzahlige" magnetische Momente:

$$\mu_S = I_S \frac{e}{\pi m c} = \sqrt{S(S+1)} \frac{e\,h}{2\pi m c} = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_0 \quad (6)$$

entsprechen*). Dieser „doppelte Magnetismus" des Dralls bedingt eine wesentliche Komplizierung aller magnetischen Effekte.

Im feldfreien Raum setzen sich die beiden mechanischen Impulse des Atoms vektoriell zu dem „Gesamtdrehimpuls" zusammen, der wiederum gequantelt erscheint:

$$I = J \frac{h}{2\pi} \quad (7a) \qquad \text{in der alten, oder} \qquad I = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (7b)$$

in der neuen Quantentheorie. Analog setzen sich auch die magnetischen Momente μ_L und μ_S zu einem resultierenden magnetischen Moment μ zusammen. Wegen des doppelten Magnetismus des Dralls besteht aber zwischen der Größe des resultierenden mechanischen Impulses I und der des resultierenden magnetischen Moments μ keine einfache zu (2) oder (6) analoge Beziehung; auch die Richtung von μ ist im allgemeinen von der von J verschieden.

Da aber das Atom sich um die Richtung des Gesamtdrehimpulses dreht, so verschwinden im Zeitmittel alle Komponenten des magnetischen Moments μ außer seiner Komponente in der J-Richtung; in erster Näherung ist daher diese Komponente allein für das Verhalten des Atoms in einem äußeren Magnetfeld maßgebend. Ihre Größe bestimmt sich (vgl. Fig. 1) zu:

$$\mu_J = \sqrt{J(J+1)} \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right] \mu_0 = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_0. \quad (8)$$

*) Die von Dirac entwickelte allgemeine Theorie des Elektrons ergibt diese zunächst empirisch postulierte Eigenschaft als notwendige Folge der relativistischen Behandlung.

Literatur S. 73.

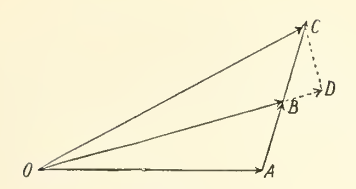


Fig. 1.

$$OA = \mathfrak{J}_L = \sqrt{L(L+1)}\left(\times\frac{h}{2\pi}\right) \quad \text{oder} \quad \mu_L = \sqrt{L(L+1)}\left(\times\frac{eh}{4\pi mc}\right)$$

$$AB = \mathfrak{J}_S = \sqrt{S(S+1)} \qquad AC = \mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$$OB = \mathfrak{J}_J = \sqrt{J(J+1)} \qquad OC = \mu = \sqrt{2[J(J+1)+S(S+1)]-L(L+1)}$$

$$OD = \mu_J = \sqrt{J(J+1)}\left[1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right]$$

Den eingeklammerten Koeffizienten g — der ohne den doppelten S-Magnetismus fortfallen würde — nennt man den „Landéschen Faktor".

In ein äußeres Magnetfeld $\mathfrak{H}$ gebracht, präzessiert das Atom um die Feldrichtung, wobei der Drehimpuls dieser Präzession einen der $(2J+1)$ gequantelten Werte $(M = J, J-1, J-2 \ldots -J)$ annimmt*). Die Komponente des magnetischen Moments μ_J in der Feldrichtung beträgt dabei:

$$\mu_M = g\mu_0 M. \tag{9}$$

Ein Atomterm spaltet daher in einem Magnetfeld in $(2J+1)$ Termkomponenten auf, die um

$$\Delta\nu = \frac{1}{hc}\mathfrak{H} g \mu_0 M \, cm^{-1} \quad (M = +J \text{ bis } -J) \tag{10}$$

Wellenzahlen von dem ursprünglichen Term entfernt sind.

Bei genauerer Behandlung muß berücksichtigt werden, daß auch die im feldfreien Raum im Zeitmittel verschwindenden Komponenten von μ, die senkrecht zu J gerichtet sind (D C in Fig. 1), vom Magnetfeld angegriffen werden; das Magnetfeld stört in dieser Weise die Präzession des Atoms um die J-Richtung und erzeugt in ihm ein zusätzliches, mit $\mathfrak{H}$ proportionales magnetisches Moment in der Feldrichtung. Dies gibt eine mit $\mathfrak{H}^2$ proportionale zusätzliche Energie („quadratischer Zeeman-Effekt", der eine Analogie darstellt zu der Wirkung eines elektrischen Feldes auf die von ihm selbst in Molekülen induzierten elektrischen Dipole).

Wenn das Feld stark wird (so, daß die Zeeman-Aufspaltung, die durch verschiedene M-Werte bedingt ist, größer wird, als die durch verschiedene J-Werte hervorgerufene Multiplettaufspaltung der „feldfreien" Terme), wird die oben benutzte Näherung unbrauchbar. An die Stelle der „primären" Präzession von L und S (und der zugehörigen magnetischen Momente μ_L und μ_S) um die J-Richtung und einer „sekundären", viel langsameren Präzession von J um die

*) Es ist zu beachten, daß auch im wellenmechanischen Modell, ebenso wie in der ursprünglichen Bohr-Sommerfeldschen Theorie die erlaubten Komponenten um eine feste Raumachse $M = J, J-1 \ldots\ldots -J$ sind, obwohl der Drehimpuls des freien Atoms $\sqrt{J(J+1)}$ und nicht mehr J ist. Dieser Umstand hängt mit dem „räumlichen" Charakter des wellenmechanischen Modells (im Gegensatz zu den ebenen Elektronenbahnen des alten Modells) zusammen.

Literatur S. 73.

Richtung des Feldes, tritt eine direkte Koppelung von L und S an das Feld; die Quantenzahl J verliert ihre Bedeutung, und statt dessen treten einzelne gequantelte Drehimpulse M_L und M_S, die Komponenten des Bahnimpulses und des Dralls in der Feldrichtung auf. Das magnetische Moment in der Feldrichtung beträgt in diesem Grenzfall:

$$\mu = M_L \mu_0 + 2 M_S \mu_0 \begin{cases} M_L = -L \text{ bis } +L \\ M_S = -S \text{ bis } +S \end{cases} \qquad (11)$$

Jeder Multipletterm mit gegebenen Werten von L und S spaltet also als ganzes im starken Magnetfeld in $(2L+1)(2S+1)$ einzelne Terme auf, die um

$$\Delta \nu = \frac{1}{hc} \mu_0 H (M_L + 2 M_S) \qquad (12)$$

von dem „Schwerpunkt" des ursprünglichen Terms entfernt liegen. In „mittleren" Feldern findet eine Verwandlung des einen Aufspaltungsbildes in das andere statt (Paschen-Back-Effekt).

Die Formeln (8—10) beschreiben befriedigend das magnetische Verhalten der einzelnen Atome, wie es im Zeeman-Effekt und im Stern-Gerlach-Versuch beobachtet werden kann. Wie man sieht, kann von einem bestimmten magnetischen Moment eines Atoms (oder eines Atomzustands) allgemein nicht gesprochen werden, sondern nur von der unter gegebenen Koppelungsbedingungen wirksamen Komponente μ_M des magnetischen Moments in der Feldrichtung.

Noch verwickelter wird die Sachlage, wenn man nicht die magnetische Energie der einzelnen Atome, sondern ihren Mittelwert in einem Temperaturgleichgewicht beobachtet, wie dies bei den Messungen der magnetischen Suszeptibilität oder des gyromagnetischen Effekts geschieht. Von der Beeinflussung durch die Umgebung (etwa den Einfluß der Hydratation der Ionen in Lösung) soll dabei zunächst abgesehen werden (vgl. S. 55ff.). Unter dieser Voraussetzung ergeben sich zwei Grenzfälle: Die Energie der Temperaturbewegung (kT) kann klein oder groß gegenüber der Multiplettaufspaltung des (bei diesen Messungen praktisch allein in Frage kommenden) Grundterms sein.

Erster Fall: kT viel kleiner, als die Multiplettaufspaltung E_J. Es befinden sich praktisch alle Atome (bzw. Ionen) in der Grundkomponente des Grundterms. Wenn sie $J \neq 0$ haben, so greift das äußere Feld vor allem die zu J parallele μ-Komponente (8) an und sucht, sie in die Richtung der kleinsten potentiellen Energie (d. h. parallel zum Feld) einzustellen. Die thermische Energie wirkt der vollständigen Einstellung (der eine paramagnetische Sättigung entsprechen würde) entgegen und bewirkt eine Verteilung der Atome auf die $(2J+1)$ durch verschiedene M-Werte unterschiedenen Zustände, gemäß ihren Boltzmannfaktoren $e^{-E_m/kT} = e^{-\mathfrak{H} g \mu_0 M/kT}$ [vgl. (10)]. Wenn man über alle M-Werte von $-J$ bis $+J$ mittelt, erhält man:

$$\overline{\mu}_M = \frac{\sum\limits_{M=-J}^{M=+J} g \mu_0 M e^{-\mathfrak{H} g \mu_0 M/kT}}{\sum\limits_{M=-J}^{M=+J} e^{-\mathfrak{H} g \mu_0 M/kT}}. \qquad (13)$$

Indem man Zähler und Nenner nach Potenzen von $\mathfrak{H}$ entwickelt und jeweils nur das erste nichtverschwindende Glied beibehält, bekommt man:

Literatur S. 73.

$$\bar{\mu}_M = \frac{\mathfrak{H} g^2 \mu_0^2 \, J(J+1)}{3\,kT} \tag{13a}$$

für das mittlere magnetische Moment pro Atom in der Feldrichtung und daraus, mit $B = N_L \mu_0$, $R = N_L k$,

$$\chi_m = \frac{g^2 B^2 \, J(J+1)}{3\,RT} \tag{14}$$

für die molare magnetische Suszeptibilität.

Die Suszeptibilität gehorcht also in erster Näherung dem Curieschen Gesetz:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \tag{15}$$

mit der Curie-Konstanten

$$C = \frac{g^2 B^2 \, J(J+1)}{R}. \tag{16}$$

Die klassische Langevinsche Theorie, die mit einem festen atomaren Moment μ ohne jede Quantelung rechnete, führte ebenfalls zu dem Curie-Gesetz mit dem Ausdruck

$$C = \frac{N_L^2 \mu^2}{R} \tag{17}$$

für die Curie-Konstante. Der Vergleich mit (16) ergibt:

$$N_L \mu = \sqrt{CR} = g\sqrt{J(J+1)} \tag{18}$$

(in Bohrschen Magnetonen). Die Atome verhalten sich also in dem betrachteten Grenzfall im magnetischen Feld so, als ob sie tatsächlich feste Magnetchen von der Größe (8) wären*). Es ist immer noch üblich, das atomare Moment $N_L \mu$ in Vielfachen des „Weissschen Magnetons" auszudrücken.

$$\begin{aligned} W &= 1123{,}5 \text{ erg. gauß}^{-1} \\ N_L \mu &= 4{,}95\, g\sqrt{J(J+1)} \text{ Weisssche Magnetonen} \end{aligned} \tag{19}$$

— obwohl man fast allgemein zu der Überzeugung gelangt ist, daß dies keine wirkliche „natürliche Einheit" des Magnetismus ist.

Zu der so berechneten temperaturabhängigen Suszeptibilität (15) kommt in nächster Näherung noch ein Betrag hinzu, der von den oben vernachlässigten, zu J senkrechten Komponenten des magnetischen Moments stammt — denselben Komponenten, die nach S. 51 den „quadratischen" Zeeman-Effekt bedingen. Dieser Betrag der magnetischen Polarisation ist temperaturunabhängig, weil die Polarisation immer in der Richtung des Feldes erfolgt und durch Stöße nicht beeinflußt wird. Er ist aber der Feldstärke proportional und ergibt daher ein additives Glied im Ausdruck für χ:

$$\chi_m = \frac{C}{T} + N_L \alpha. \tag{20}$$

*) In der Bohr-Sommerfeldschen Theorie war das atomare magnetische Moment gleich gJ (und nicht $g\sqrt{J(J+1)}$); die Bestimmung des atomaren Moments aus der Suszeptibilität sollte also ohne Kenntnis von J nicht möglich sein; im wellenmechanischen Modell fällt diese Komplikation weg.

Literatur S. 73.

Es ist zu beachten, daß die Proportionalität mit $\mathfrak{H}$ bei den beiden Gliedern in (20) verschiedenen Ursprung hat: beim ersten ist das Moment konstant, und die Einstellung im Feld wird mit wachsendem $\mathfrak{H}$ vollständiger; beim zweiten ist das Moment selbst proportional mit $\mathfrak{H}$, die Einstellung dagegen immer vollständig.

Die Existenz von α bewirkt z. B., daß ein Atom mit $J = 0$, aber $L = S \neq 0$ nicht völlig unmagnetisch erscheint, wie dieses nach (14) zu erwarten wäre, sondern einen gewissen temperaturunabhängigen Paramagnetismus besitzen muß. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Ion Eu^{3+} in seinem Grundzustand $^7F_0$ vor.

Zweiter Grenzfall: kT groß gegen die Multiplettaufspaltung. Im feldfreien Raum verteilen sich die Atome auf die einzelnen Komponenten des Grundterms nach Maßgabe ihrer a-priori-Wahrscheinlichkeiten (statistischen Gewichte) $\gamma = 2J + 1$ und ihrer Boltzmann-Faktoren $e^{-E_J/kT}$, wo E_J den energetischen Abstand der Multiplettkomponente mit dem betreffenden J-Wert von der tiefsten Komponente bedeutet. Um die Suszeptibilität zu bestimmen, muß man den Ausdruck (20) über alle beteiligten Termkomponenten mitteln:

$$\chi_m = \frac{\sum\limits_{J=|L-S|}^{J=L+S} \{[B^2 g^2 J(J+1)/3RT] + N_L \alpha_J\} (2J+1) e^{-E_J/kT}}{\sum\limits_{J=|L-S|}^{J=L+S} (2J+1) e^{-E_J/kT}}; \quad kT \simeq E_J \qquad (21)$$

wobei auch der temperaturunabhängige Teil α — der für jede Komponente verschieden ist und daher in (21) mit dem Index J versehen ist — mitberücksichtigt werden muß. Laporte und Sommerfeld[148]) und Laporte[150]) rechneten zunächst ohne Berücksichtigung von α, und erhielten daher nach van Vleck[151]) ein nicht ganz korrektes Ergebnis. Für den Grenzfall $kT \gg E_J$, also für sehr hohe Temperaturen oder sehr enge Multiplettaufspaltungen gibt nach van Vleck die vollständige Rechnung unter Einbeziehung von α ein viel einfacheres Ergebnis als die Laportesche. Am einfachsten erhält man dieses Ergebnis, wenn man sich das Feld so stark denkt, daß die L—S-Kopplung vollkommen aufgehoben wird (wie S. 52 im Paschen-Back-Effekt), und die magnetischen Vektoren $\sqrt{L(L+1)}$ und $2\sqrt{S(S+1)}$ sich einzeln im Feld einstellen. Dann gelten für den Bahn- und den Drallmagnetismus an sich die zu (14) analogen Gleichungen:

$$\chi_m(L) = \frac{L(L+1)B^2}{3RT}, \qquad \chi_m(S) = \frac{4S(S+1)B^2}{3RT}$$

und die Gesamtsuszeptibilität ist

$$\chi_m = \frac{B^2[L(L+1) + 4S(S+1)]}{3RT}. \qquad kT \gg E_J \qquad (22)$$

Das Ergebnis (22) gilt zunächst für sehr starke Felder ($E_M \gg E_J$). Nach einem allgemeinen „Prinzip der spektroskopischen Stabilität" muß dieser Ausdruck für (22) auch bei abnehmender Feldstärke, wenn die Kopplung zwischen L und S wieder in ihre Rechte tritt, seine Gültigkeit behalten; denn nach diesem Prinzip dürfen durch die Änderung der Kopplungsverhältnisse zwar die magnetischen Momente der einzelnen Atome geändert werden (wie dies in der Paschen-Back-Umwandlung der Zeeman-Effekte zum Vorschein kommt), die über die Gesamtheit der Atome genommenen Mittelwerte müssen aber unverändert bleiben — und einen solchen Mittelwert stellt die Suszeptibilität dar.

Literatur S. 73.

In dem Grenzfall $kT \gg E_J$ gilt also unabhängig von der Feldstärke die Formel (22); d. h. die Suszeptibilität gehorcht dem Curieschen Gesetz (15) mit der Curie-Konstanten

$$C = \frac{[4S(S+1) + L(L+1)] B^2}{3R}$$

und dem atomaren magnetischen Moment

$$N_L \mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \text{ in Bohr-Magnetonen}$$

oder (23)

$$N_L \mu = 4{,}95 \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \text{ in Weiss-Magnetonen}$$

— und zwar diesmal ohne Komplikation durch das temperaturunabhängige Glied α, wie in (20).

Aus der bisherigen Darstellung ist ersichtlich, daß die Theorie für freie Atome die angenäherte Gültigkeit des Curie-Gesetzes (15) nur für den Grenzfall $kT \gg E_J$ fordert; wenn die Multiplettaufspaltung nicht mehr klein gegen die thermische Energie ist, müssen Abweichungen auftreten, die um so größer werden, je bedeutender das α-Glied in (20) oder (21) ist.

Empirisch wurde festgestellt, daß der Temperaturverlauf der Suszeptibilität vielfach nicht dem Gesetz (15), wohl aber dem von Weiss vorgeschlagenen verallgemeinerten Curieschen Gesetz

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta} \tag{24}$$

gehorcht. Das Auftreten der Konstante Θ kann zum Teil auf der Existenz des temperaturunabhängigen Gliedes in (20) und (21) beruhen; zum größten Teil wird sie aber durch den Einfluß der das paramagnetische Ion umgebenden Teilchen zu erklären sein — denn alle Suszeptibilitätsmessungen, die zum Gesetz (24) führten, wurden an paramagnetischen Kristallen oder Lösungen ausgeführt.

Magnetismus der Ionen im Kristall und in Lösung. Die empirischen Ergebnisse über die Suszeptibilität sind bei den Ionen der seltenen Erden in guter Übereinstimmung mit der oben skizzierten Theorie. Schon die einfache Formel (18), die zuerst von Hund[147]) abgeleitet wurde, gibt einen Wert des Moments $N_L \mu$, der mit dem empirisch aus (16) berechneten Werte gut übereinstimmt. Die Berücksichtigung der Multiplettaufspaltung durch Laporte und Sommerfeld[148]) und Laporte[150]), und des temperaturunabhängigen Zusatzgliedes durch van Vleck und Frank[152]) ergab eine immer bessere Übereinstimmung. Dagegen konnten alle diese Verbesserungen der Theorie die bereits beim Gebrauch der ersten Hundschen Formel aufgetretene Diskrepanz zwischen berechneten und beobachteten $N_L \mu$-Werten in der Reihe der Eisenmetalle nicht beseitigen. Es könnte zunächst (vgl. „Eisen", S. A 41) vermutet werden, daß dies am Auftreten irgendwelcher dem Grundniveau benachbarten metastabilen Terme läge; die Allgemeinheit der Erscheinung zeigt aber, daß die Ursache keine so zufällige sein kann. Man erinnere sich an die scharfen Absorptionslinien der Salze der seltenen Erden und an die diffusen Absorptionskontinua der Salze des Fe, Cr, Co, Ni usw.; dieser Unterschied zeigt, daß die für das Absorptionsspektrum verantwortlichen Elektronengruppen in den Ionen der Eisenreihe viel stärker durch die benachbarten Ionen oder Moleküle im Gitter und in Lösung beeinflußt werden, als die entsprechenden Gruppen in den Ionen der seltenen Erden. Da diese

Literatur S. 73.

Elektronengruppen auch der Sitz des Paramagnetismus sind, so ist es verständlich, daß auch die magnetischen Eigenschaften bei den Ionen der Eisensalze von dem für die freien Ionen im Gas abgeleiteten Verhalten so stark abweichen. Mit andern Worten: der Paramagnetismus dieser Ionen ist keine reine „atomare Eigenschaft" mehr. Was die Ursache des verschiedenen Verhaltens der seltenen Erden und der Eisenmetalle anbetrifft, so muß sie mit dem Umstand zusammenhängen, daß in der ersten Elementengruppe die „paramagnetischen Elektronen" einer „inneren" Elektronenschale (Gruppe 4f in der fünften Periode) angehören, während sie bei den Eisenmetallen den äußersten Teil der Elektronenhülle bilden (Gruppe 3d in der dritten Periode).

Es sind Versuche gemacht worden, den Einfluß der Umgebung auf den Paramagnetismus der Ionen mit Hilfe von einfachen Annahmen theoretisch zu erfassen und auf diese Weise die empirischen „Magnetonenzahlen" des Fe, Co, Ni usw. zu deuten. Zuerst hat Bose[149]) rein empirisch bemerkt, daß man eine viel bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält, wenn man die Annahme macht, daß in (21) das Glied mit L überhaupt fortfällt

$$\chi_m = \frac{B^2 4 S (S+1)}{RT}; \quad N_L \mu' = 4{,}95 \sqrt{4 S (S+1)} \text{ Weisssche Magnetonen.} \quad (25)$$

Diese im Band „Eisen", S. A 41 erwähnte und dort als willkürlich abgelehnte Vorstellung, nach der nur der Drall S, nicht aber der Bahnimpuls L sich im Feld einstellen sollte, wurde seitdem in einigen theoretischen Untersuchungen von Stoner[153]), Pauling[164]), de Haas und Gorter[154]), Gorter[155]) und van Vleck[156]) theoretisch begründet. Die Begründung läuft letzten Endes darauf hinaus, daß die Möglichkeiten der Einstellung des Bahnimpulses durch die Bindung mit den Nachbaratomen und Molekülen im Kristall oder in Lösung weitgehend aufgehoben werden. Die Bedingung dafür ist nach Pauling und van Vleck, daß die umgebenden Teilchen auf das paramagnetische Ion unsymmetrische elektrische Kräfte von einer solchen Stärke ausüben, daß die dadurch bedingten Termaufspaltungen (die den Aufspaltungen im Stark-Effekt analog sind) bedeutend größer werden, als die Multiplettaufspaltungen im feldfreien Zustand. Die Einstellung der Bahnebenen (d. h. der L-Vektoren) wird in diesem Fall weitgehend oder vollständig behindert, die Einstellung der Drallvektoren wird dagegen nicht beeinflußt, da sie eine „innere" Angelegenheit der einzelnen Elektronen ist. Außer der Änderung des wirksamen magnetischen Moments (also der Konstanten C in dem Curieschen Gesetz) bewirkt der Einluß der Umgebung auch eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Wie schon S. 55 erwähnt, findet man empirisch nur in seltenen Fällen das Curie-Gesetz in der Form (15) erfüllt, wohl aber gilt oft in ziemlich weiten Temperaturbereichen das erweiterte Curie-Weisssche Gesetz (24). Da sich die darin auftretende Konstante Θ bei einem und demselben Ion von Verbindung zu Verbindung stark ändert (vgl. z. B. Tab. 16), muß sie mit der Wechselwirkung mit den Nachbarteilchen zusammenhängen. Es ist dabei an zwei Arten von Wechselwirkung zu denken: an die gegenseitige Beeinflussung der benachbarten paramagnetischen Ionen (oder Atome) im Kristallgitter und an den Einfluß der unmagnetischen Nachbarteilchen (Wassermolekülen in Lösung, Anionen im Salzgitter). Die Annahme der ersten Art der Wechselwirkung liegt der Weissschen Theorie des „molekularen Feldes" zugrunde; in der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus wird ihre Natur näher präzisiert, indem sie auf wellenmechanische „Austauschvorgänge" (Austausch von Elektronen zwischen benachbarten Atomen im Gitter) zurückgeführt werden. Weiss und Heisenberg zeigten, daß man bei Berücksichtigung dieses Einflusses tatsächlich

Literatur S. 73.

das Gesetz (24) für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bekommt, wobei Θ die Bedeutung der Temperatur hat, unterhalb derer die Substanz ferromagnetisch wird (Curie-Punkt).

Man kann aber leicht einsehen, daß Θ nicht immer so zu erklären ist. Erstens kommen neben positiven auch negative Θ-Werte vor; zweitens fanden Woltjer und Kamerlingh-Onnes[192, 193]) bei Salzen der Eisenmetalle auch unterhalb der Temperatur Θ keine Anzeichen eines Ferromagnetismus; und drittens zeigt sich in vielen Fällen keine Abnahme von Θ mit „magnetischer Verdünnung" (in Lösung oder in Kristallen mit zunehmendem Kristallwassergehalt). Alle diese Erscheinungen lassen darauf schließen, daß auch der Einfluß der unmagnetischen Nachbarn (im wesentlichen muß es sich dabei um elektrostatische Kräfte handeln) zum Auftreten der Konstanten Θ führen können. Es ist allerdings noch nicht gelungen, für diesen Fall theoretisch das Gesetz (24) abzuleiten; es ist aber wahrscheinlich, daß diese nur die erste Näherung einer Entwicklung von χ nach Potenzen von $1/T$ ist. Wir werden auf S. 61 sehen, daß das Gesetz (24) tatsächlich in vielen Fällen nur eine grobe Näherung darstellt.

Magnetismus der Komplexe. Die Bildung eines Komplexes kann die Eigenschaften eines paramagnetischen Ions in zweifacher Weise beeinflussen. Erstens muß der in Lösung oder im Ionenkristall eventuell noch vorhandene restliche L-Magnetismus im Komplex noch weiter abgeschwächt oder ganz vernichtet werden; und zweitens kann auch der Drallmagnetismus des Zentralions durch die Komplexbildung mehr oder weniger stark beeinflußt werden. Ob dieser zweite Effekt auftritt oder nicht, hängt von der Art der Bindungskräfte ab: wenn es sich um elektrostatische Kräfte zwischen Ionen (oder Ionen und Dipolen) handelt, ist er nicht zu erwarten; denn das Ion behält in diesem Fall seinen Quantenzustand und somit auch den Wert der Drallquantenzahl S unverändert bei. Anders aber bei einer „Valenzbindung" (Elektronenpaarbindung), die nach Heitler und London stets mit einer antiparallelen Einstellung von Drallvektoren zweier Elektronen und somit mit gegenseitiger Aufhebung ihrer magnetischen Momente verknüpft ist; so ergeben z. B. zwei H-Atome, deren jedes im freien Zustand einen Magnetismus von einem Bohrschen Magneton besitzt, bei ihrer Kopplung, infolge antiparalleler Einstellung der Drallvektoren, ein unmagnetisches H_2-Molekül. Die praktisch beobachteten Verschiedenheiten im magnetischen Verhalten der einzelnen Komplexverbindungen eines und desselben Elementes zeigen deutlich, daß alle diese verschiedenen Bindungsmöglichkeiten unter Umständen tatsächlich ausgenutzt werden, daß es also kein allgemeines Gesetz für die Art der komplexbildenden Kräfte gibt.

Als Beispiel von Komplexen mit Ion-Dipol-Bindung können die in den Tabellen 15 und 16 angeführten Co-Salzhydrate, z. B. $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mit dem komplexen Kation $[Co(H_2O)_6]$ angeführt werden. Sie zeigen als Suszeptibilität einen Mittelwert zwischen den Formeln (25) und (21), was einer teilweisen Aufhebung des L-Magnetismus unter völliger Beibehaltung des S-Magnetismus entspricht.

Als Beispiele einer reinen Ionenbindung im Komplex können Verbindungen von der Art des Na_3FeF_6 dienen, bei dem offenbar das komplexe Anion die Struktur

$$\begin{bmatrix} F^- & & F^- \\ F^- & Fe^{3+} & F^- \\ F^- & & F^- \end{bmatrix}^{3-}$$

besitzt; da die Ionen F^- edelgasähnlich und unmagnetisch sind, muß dieses

Literatur S. 73.

Anion den Magnetismus des Fe^{3+}-Ions (29 Weisssche Magnetonen) zeigen, wie dies auch tatsächlich beobachtet wird.

Weniger durchsichtig sind die Verhältnisse bei den Komplexen mit „Valenzbindung". Das zentrale Ion hat meist (Fe^{3+}, Co^{2+}, Cr^{3+} usw.) einen Grundzustand mit höherer Multiplizität, besitzt also nach Heitler und London freie Valenzen. Demgegenüber befinden sich aber die andern komplexbildenden Radikale oder Ionen (CN^-, NH_3, H_2O usw.) mit wenigen Ausnahmen (zu denen z. B. die Gruppe NO gehört) in valenzchemisch abgeschlossenen „edelgasähnlichen" Zuständen. Man kann sich in solchen Fällen das Zustandekommen der Valenzbindung formell so vorstellen, daß zunächst die valenzlosen Teilchen je ein Elektron an das Zentralion abgeben, und daß dann zwischen dem so veränderten Zentralion und den umgebenden, nunmehr einwertigen Gruppen (CN, NH_3^+, H_2O^+ usw.) eine Valenzbindung zustande kommt. Es ist nicht notwendig, daß diese Elektronenabgabe tatsächlich als Vorstufe der Komplexbildung stattfindet; wesentlich ist nur, ob auf diese Weise letzten Endes ein Energiegewinn erzielt wird, der die Stabilität des Komplexes gewährleistet. Das magnetische Moment des so entstandenen Komplexes hängt davon ab, wieviel „ungepaarte" Elektronen alle komplexbildenden Teilchen zusammen nach der Absättigung der Valenzen beibehalten. Welo und Baudisch[158]) haben zuerst eine einfache — wenn auch nicht immer gültige — Regel für die Bestimmung des Magnetismus solcher valenzchemisch gebundenen Komplexe aus der Gesamtzahl der Valenzelektronen aufgestellt. Versuche einer ins einzelne gehenden atomtheoretischen Deutung durch Bose[159]), [163]), Jackson[160]), Lessheim, Meyer u. Samuel[161]) und Cabrera[162]) haben zu keinem wesentlichen Fortschritt geführt; ein solcher ist erst durch eine wellenmechanisch begründete Arbeit von Pauling[162, 164]) erzielt worden. (Vgl. auch Klemm, Jacobi und Tilk[165]) und Klemm und Schüth[166])). Um anschaulich zu den Paulingschen Ergebnissen zu gelangen, kann man so verfahren, daß man sich zuerst a) den oben erwähnten Übergang von Elektronen von den äußeren komplexbildenden Teilchen zum Zentralion vorstellt; b) dem so veränderten Zentralion die Konfiguration gibt, die nach London zur Bildung der erforderlichen Anzahl von Valenzbindungen notwendig ist und dabei nach den allgemeinen spektroskopischen Regeln die geringste Energie besitzt, und c) die Elektronenpaarungen vornimmt und die Anzahl der ungepaart gebliebenen Elektronen ermittelt. Wesentlich ist die von Pauling wellenmechanisch abgeleitete Erkenntnis, daß es bei der Operation b) unter Umständen mehrere verschiedene günstige Elektronenkonfigurationen geben kann, die dann zur verschiedenen räumlichen Anordnung des Komplexes und auch zu verschiedenen magnetischen Momenten führen. Vor allem gibt es zwei Möglichkeiten für die Entstehung der Komplexe mit der Koordinatenzahl 4, die zu der ebenen bzw. zu der tetraedrischen Anordnung führen und an dem resultierenden Magnetismus (sowie auch an den Isomerieverhältnissen!) erkannt werden können.

Ein Beispiel soll das eben beschriebene Verfahren erläutern: Der Komplex soll aus den Ionen Fe^{3+} und 6 CN^- gebildet werden. a) Jede der 6 CN-Ionen gibt ein Elektron an Fe^{3+} ab und bildet ein einwertiges neutrales CN-Radikal ($S = \frac{1}{2}$, Dublettzustand), b) das entstandene Ion Fe^{3-} nimmt die tiefste mögliche sechswertige Konfiguration an. In folgender Tabelle sind einige an sich mögliche Elektronenverteilungen im Ion Fe^{3-} zusammengestellt; man sieht, daß erst die in der letzten Zeile angegebene Verteilung mit 7 ungepaarten Elektronen ($S = 3\frac{1}{2}$) eine Valenz $V > 6$ ergibt (wegen der ungeraden Anzahl von Elektronen kommen nur ungerade Valenzen 1, 3, 5, . . . vor). c) Das Fe^{3-}-Ion in diesem letzten Zustand (den man kurz auch $3d^7 4s 4p^3$ bezeichnen kann) wird mit den 6 CN-Radikalen

Literatur S. 73.

Elektronenkonfigurationen im Ion Fe^{3-}

n	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	S	R	V
Fe^{3+} 23	2	2	6	2	6	5	—	—	—	2½	6	5
Fe^{3-} 29	2	2	6	2	6	10	1	—	—	½	2	1
Fe^{3-} 29	2	2	6	2	6	9	2	—	—	½	2	1
Fe^{3-} 29	2	2	6	2	6	9	1	1	—	1½	4	3
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Fe^{3-} 29	2	2	6	2	6	7	1	3	—	3½	8	7

n = Elektronenzahl; S = maximaler für die betreffende Konfiguration möglicher Wert des Dralls; R = 2S + 1 = Multiplizität; V = R — 1 = 2S = Valenz nach London.

verbunden. Dabei wird nach Pauling die festeste Bindung (und eine Anordnung an den Ecken eines Oktaeders) dann erreicht, wenn die Bindung durch drei p-, ein s- und zwei d-Elektronen bewirkt wird („d^2sp^3-Bindung"). Die Dralle dieser Elektronen werden durch die Dralle der 6 Valenzelektronen der CN-Radikale abgesättigt; unabgesättigt bleibt nur der Drall des dritten ungepaarten Elektrons in der Gruppe 3d, und es ergibt sich daher ein Komplex mit dem resultierenden Drall $S = \frac{1}{2}$ (Dublettzustand) und mit einem Magnetismus (Formel (25)):

$$N_L\mu = 4{,}95\sqrt{4\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{3}{2}} = 4{,}95\sqrt{3} = 8{,}58 \text{ Weisssche Magnetonen.}$$

Tatsächlich beobachtet wurde ein $N_L\mu$-Wert von etwa 10 Magnetonen.

Ein zweites wichtiges Beispiel: für das Ni^{2-} im komplexen Ion $[Ni(CN_4)]^{2-}$ sind die beiden folgenden energetisch günstigen Konfigurationen denkbar:

n	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	S	R	V
Ni^{2-} 30	2	2	6	2	6	8	1	3	—	3	7	6
Ni^{2-} 30	2	2	6	2	6	9	1	2	—	2	5	4

Die erste, sechswertige Konfiguration gibt bei der Paarung der vier äußersten Elektronen („sp^3-Bindung") nach Pauling eine tetraedrische Anordnung (diese Bindungsart liegt auch beim vierwertigen Kohlenstoff vor) und hinterläßt zwei ungepaarte 3d-Elektronen, also einen Komplex mit $S = 1$ und $N_L\mu = 4{,}95\sqrt{8} = 14{,}0$ Weisssche Magnetonen. Die zweite, vierwertige Konfiguration gibt einen (nach Pauling ebenen) Komplex mit einer „dsp^2-Bindung" und hinterläßt keine ungepaarten Elektronen, gibt also $N_L\mu = 0$. Tatsächlich ist z. B. $Na_2[Ni(CN)_4]$ diamagnetisch; Pauling schließt daraus auf eine ebene Anordnung.

Weitere Beispiele findet man auf S. 68 und 69.

Magnetische Eigenschaften des Co-Atoms und seiner Ionen

Magnetismus des Co-Atoms. Der Grundterm des neutralen Co-Atoms ist nach Tabelle 7 ^4F ($L = 3$, $S = 1\frac{1}{2}$), mit der Grundkomponente $J = 4\frac{1}{2}$. Daraus folgt nach (8) und (18):

$$g = \tfrac{4}{3} = 1{,}33\ \ldots;$$

$$N_L\mu = 4{,}95\sqrt{\tfrac{9}{2}\cdot\tfrac{11}{2}}\cdot 1{,}33 = 32{,}9 \text{ Weisssche Magnetonen.}$$

Es sind 10 Einstellungen im Magnetfeld, mit den Quantenzahlen:

$$M = \pm 4\tfrac{1}{2},\ \pm 3\tfrac{1}{2},\ \pm 2\tfrac{1}{2},\ \pm 1\tfrac{1}{2},\ \pm \tfrac{1}{2}$$

Literatur S. 73.

möglich. Das jeder Einstellung entsprechende wirksame Moment in der Feldrichtung ergibt sich aus (9) durch Einsetzen des obigen g-Wertes, die entsprechende magnetische Energie aus (10).

Vatter[168]) untersuchte das Verhalten eines Co-Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld. Da der Strahl bei 1773° C erzeugt wurde, waren außer der Grundkomponente des Grundterms auch die übrigen Multiplettkomponenten mit $J = 3\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}$ zu berücksichtigen; es waren demnach insgesamt 28 verschiedene Ablenkungen (je 14 an jeder Seite der ursprünglichen Linie) zu erwarten. Die Dispersion des Apparats reicht zu einer vollständigen Analyse in einem so komplizierten Fall nicht aus. Immerhin konnten deutlich vier Liniengruppen an jeder Seite beobachtet werden, aus denen sich mittlere wirksame magnetische Momente von 5,8; 4,2; 3,4; 1,3 Bohrschen Magnetonen ermitteln ließen. Der Maximalwert 5,8 ist mit dem theoretischen Wert für die Grundkomponente ($J = 4\frac{1}{2}$) in befriedigender Übereinstimmung: denn es ist $gM = \frac{4}{3} \cdot \frac{9}{2} = 6{,}0$; auch die übrigen Werte entsprechen nach Vatter den Schätzungen, die man auf Grund der theoretischen Magnetonenzahlen der übrigen Multiplettkomponenten unter Berücksichtigung ihrer relativen Konzentrationen bei der Versuchstemperatur machen kann.

Über den Zeeman-Effekt der Linien im CoI-Spektrum liegen nur ältere Arbeiten von Graftdijk[70]) und Rybár[69]) vor. Von diesen ist nur die letztere für termanalytische Vergleiche geeignet. Seine Aufspaltungsbilder — die von ihm gemessenen Linien geben von 3—10 Aufspaltungskomponenten — wurden von Catalán und Bechert[96]) bei der Analyse des Co-Bogenspektrums verwendet. Es ergab sich keine besonders gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung; die Meßdaten sind aber nicht ausreichend, um daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen.

Magnetismus des Co^{+}-Ions. Da das Ion Co^{+} chemisch unbekannt ist, liegen bei ihm nur Zeeman-Effekt-Daten über das magnetische Verhalten vor. Findlay[57]) hat, um seine Analyse des CoII-Spektrums zu stützen, 15 Linien des Co-Funkens auf ihren Zeeman-Effekt hin untersucht und die g-Werte aus den beobachteten Aufspaltungen ermittelt. Die empirischen und die aus dem Termsymbol folgenden g-Werte zeigen in diesem Fall eine ausgezeichnete Übereinstimmung; nur bei einem der höheren Terme beobachtet man eine merkliche Abweichung, die auf eine beginnende „Entkopplung" des hochangeregten Leuchtelektrons schließen läßt. Sobald eine solche Entkopplung eintritt, ist die Bezeichnung der Terme durch die Quantenzahlen S, L und J nicht mehr ganz zulässig (sie wird aber aus Gründen der Systematik beibehalten).

Magnetismus des Co^{2+}-Ions. Dieses Ion ist spektroskopisch noch unbekannt. Es stellt aber die gewöhnliche Form dar, in der Kobalt in Verbindungen vorkommt. Seine magnetischen Eigenschaften wurden daher vielfach durch Messungen der Suszeptibilität der Co-Salze in Kristallform oder in Lösung untersucht.

Wiedemann[169, 170]) stellte in grundlegenden Arbeiten den „atomaren" Charakter des Magnetismus der paramagnetischen Salze (Unabhängigkeit vom Anion und Proportionalität mit der Konzentration in Lösungen) u. a. auch an Co-Salzen fest. Die zahlreichen seitdem ausgeführten magnetischen Untersuchungen an Co-Verbindungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: In den meisten älteren Arbeiten wurde die Suszeptibilität nur bei Zimmertemperatur gemessen; wenn auch die Temperaturabhängigkeit von χ verfolgt wurde — wie in den Arbeiten von Quincke[171]), Plessner[172]), Jäger und St. Meyer[173]) — so geschah es nur in dem engen Temperaturbereich, den die wäßrigen Lösungen

Literatur S. 73.

ermöglichten, und das Ergebnis wurde in Form eines Temperaturkoeffizienten α der Suszeptibilität nach der Formel $\chi_t = \chi_0 (1 - \alpha t)$ ausgedrückt.

Nachdem die Theorien von Langevin, Curie und Weiss zu den Ausdrücken (15) bzw. (24) für die Temperaturabhängigkeit von χ geführt und die Möglichkeit gezeigt hatten, aus der Messung von χ als Funktion von T die atomaren magnetischen Momente μ zu berechnen, wurde in zahlreichen Arbeiten der japanischen Schule (Honda, Ishiwara), der Weissschen Schule (Théodoridès, Cabrera, Chatillon, Serres) und der Leydener Schule (Kamerlingh-Onnes, Jackson, Woltjer) die Suszeptibilitäten in möglichst weiten Temperaturbereichen untersucht, die Ergebnisse, soweit es ging, durch die Curie-Weisssche Formel (24) ausgedrückt und daraus nach (18) die atomaren magnetischen Momente berechnet.

Dementsprechend sind die folgenden Tabellen 15, 16 und 17 angeordnet, die die Messungen an Einzelkristallen, Kristallpulvern und Lösungen von Kobaltverbindungen enthalten. Neben den Suszeptibilitäten bei Zimmertemperatur sind die „effektiven" atomaren magnetischen Moment „$N_L\mu$eff." in Weiss-Magnetonen angegeben, die man aus der Messung bei einer einzigen Temperatur unter Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes (15) nach $N_L\mu\,\text{eff.} = \sqrt{3\,R\chi_m T}/1123{,}5$ berechnen kann. In besonderen Spalten sind die Temperaturbereiche angegeben, in denen eine Darstellung der Suszeptibilität mit Hilfe des Gesetzes (24) gelang, und die daraus berechneten Konstanten Θ und Momente $N_L\mu$. Die Messungen selbst sind oft bis zu viel höheren oder tieferen Temperaturen fortgesetzt worden (vgl. die Anmerkungen), dort treten aber in den Kurven $1/\chi = f(T)$ Krümmungen auf, die das Versagen des Gesetzes (24) bedeuten, was nach den theoretischen Erläuterungen von S. 57 nicht weiter verwunderlich ist.

Tabelle 15 enthält die Messungen an nichtregulären Einzelkristallen, in denen die Suszeptibilitäten χ_1, χ_2, χ_3 nach den drei magnetischen Hauptachsen verschieden sind. Wie ersichtlich, zeigen die „effektiven" magnetischen Momente nach den drei Achsen große Verschiedenheiten; die Anwendung des Curie-Weissschen Gesetzes führt aber zur Folgerung, daß diese Schwankungen wesentlich durch Unterschiede in den „Wechselwirkungskonstanten" Θ_1, Θ_2, Θ_3 bedingt sind, während die „wahren" atomaren Momente nach den drei Achsen ganz oder fast ganz die gleichen sind. Dieses Ergebnis erscheint auch vom theoretischen Standpunkte aus verständlich; vgl. van Vleck[157]).

In Tabelle 16 sind die Messungen an Kristallpulvern zusammengestellt; die $N_L\mu$- und Θ-Werte stellen bei nichtregulären Kristallen Mittelwerte über die verschiedenen Richtungen im Kristall dar. Man sieht, daß die Magnetonenzahlen in der letzten Spalte zwischen 24 und 25 schwanken; den Wert 26 erhalten nur Chatillon[196, 197, 199]) und Serres[194]) mit geglühtem $CoSO_4$ oder $CoCl_2$; und zwar soll dieser Wert auch beim Umkristallisieren des erhitzten $CoCl_2$ aus Amylalkohol erhalten bleiben; er bleibt auch (s. Tabelle 17) in wäßriger Lösung, nicht aber in dem aus Wasser umkristallisierten Salz bestehen — ein offenbar noch unklares Ergebnis. Analoge Beobachtungen über die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der thermischen Behandlung hat übrigens auch Veil[201]) an Hydroxyd- und Sulfidpräparaten des Kobalts gemacht. Die Θ-Werte sind beim $CoCl_2$ positiv (wieder bildet das geglühte Präparat von Serres und Chatillon eine Ausnahme), beim $CoSO_4$ negativ. Eine Abnahme von Θ mit wachsender „magnetischer Verdünnung" läßt sich beim Vergleich von $CoSO_4$ mit $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ usw. nicht feststellen. Dieses Verhalten spricht nach S. 57 gegen die Anwendbarkeit der Weissschen Vorstellung von der Wechselwirkung der magnetischen Ionen untereinander als Erklärung für die Konstante Θ — wenig-

---

Literatur S. 73.

Tabelle 15.

Die drei Hauptsuszeptibilitäten und Magnetonenzahlen ($N_L\mu$) von Einzelkristallen der Kobaltsalze.
Beobachter: (F.) = Finke[177]; (J.) = Jackson[198]; (J.K-O) = Jackson, Kamerling-Onnes[189, 190]; (R.) = Rabi[200].

Verbindung und Beobachter	Jahr	t°C	$\chi \cdot 10^6$/Gramm 1	2	3	$\chi_m \cdot 10^3$/Grammatom Co 1	2	3	$N_L\mu$ eff. 1	2	3	
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (F.)	1910	—	36,2	32,6	35,0	10,2	9,16	9,84	24,3	23,1	23,9	
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (F.)	1910	—	29,4	22,9	24,0	11,6	9,05	9,49	26,0	26,3	23,5	siehe unten
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (J. K—O)	1923	17°	26,1	21,9	25,5	10,50*)	8,84*)	10,26*)	24,3	22,3	24,0	siehe unten
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (R.)	1927	27°	29,6	21,4	25,7	11,76*)	8,56*)	10,27*)	26,2	22,4	24,5	siehe unten
$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (F.)	1910	—	30,2	22,5	35,0	13,2	9,84	15,3	27,7	23,9	29,9	siehe unten
$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (J.)	1926	17°	28,4	23,0	24,6	12,6 *)	10,2*)	10,9 *)	26,6	24,0	24,8	siehe unten
$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (R.)	1927	27°	25,9	20,7	21,9	11,42*)	8,87*)	9,66*)	25,9	22,8	23,8	siehe unten
$CoRb_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (R.)	1927	27°	22,0	16,7	19,1	11,69*)	8,94*)	10,19*)	26,1	22,9	24,4	
$CoCu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (F.)	1910	—	28,6	23,1	25,6	12,1 **)	9,77**)	10,8 **)	—	—	—	

Für die folgenden Stoffe gilt $\chi_m (T-\Theta) = C$ im angegebenen Temperaturbereich:

Verbindung und Beobachter	Temp.-Bereich T° abs.	Θ_1	Θ_2	Θ_3	$N_L\mu = \sqrt{3RC}/1123,5$: $N_L\mu_1$	$N_L\mu_2$	$N_L\mu_3$
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (J. K—O)	77—290†)	— 10	— 52	— 15	24,8	24,8	24,8
$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (J.)	167—290	+ 28	— 111	— 37	26,1	26,1	26,1

*) Korrigiert auf Diamagnetismus des Molekülrestes.
**) Paramagnetismus stammt teilweise vom Cu^{2+}-ion.
†) Gemessen auch bei 14—20° abs.; dort gilt aber $\chi_m (T-\Theta) = C$ nicht mehr.

stens für den Fall der Co-Salze (es gibt auch entgegensetzte Beispiele). In derselben Richtung weisen auch die Beobachtung von Woltjer und Kamerlingh-Onnes[192, 193] über das Verhalten des $CoCl_2$ unterhalb der Temperatur $T = \Theta$ (= etwa 20° abs.) hin. Entgegen den Folgerungen aus der Weissschen Theorie zeigt sich hier kein Ferromagnetismus; zwar tritt eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke auf, sie ist aber umgekehrt wie bei ferromagnetischen Stoffen (χ wachsend mit wachsendem Feld!), und von Hysteresis oder spontaner Magnetisierung zeigt sich keine Spur.

Tabelle 17 bringt eine Übersicht der Messungen an Lösungen. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit und die Bestimmungen von Θ und $N_L\mu$ sind, infolge des engen Temperaturbereiches, noch weniger zuverlässig als bei festen Körpern; die von Foëx[185] und Chatillon[195, 196, 199] erhaltenen Zahlen zeigen ein sehr unübersichtliches Verhalten. In wäßriger Lösung sollen die Magnetonenzahlen bei heißer Zubereitung konzentrationsabhängig sein, bei kalter Zubereitung

Literatur S. 73.

Tabelle 16

Suszeptibilitätsmessungen an Kristallpulvern von Co-Verbindungen
($N_L\mu$ = Zahl der Weissmagnetonen)

Nr.	Verbindung	Beobachter	Jahr	χ bei Zimmertemperatur: t °C	χ bei Zimmertemperatur: χ Gramm $\cdot 10^6$	χ bei Zimmertemperatur: χ_m Grammatom $\cdot 10^3$	χ bei Zimmertemperatur: $N_L\mu$ eff.	$\chi_m = \frac{C}{T-\Theta}$: Temp.-Bereich T ° abs.	$\chi_m = \frac{C}{T-\Theta}$: Θ °abs.	$\chi_m = \frac{C}{T-\Theta}$: $N_L\mu = \frac{\sqrt{3RC}}{1123,5}$
1	CoO	Wilson[183])	1921	—	74,5	5,59	18,5	—	—	—
2	Co_2O_3	,,	1921	—	34,3	2,85	12,9	—	—	—
3	Co_3O_4	,,	1921	—	39—43,6	3,13—3,50	13,6—14,3	—	—	—
4	$CoCl_2$	Ishiwara[178])	1914	24,8	90,5	11,8	26,1	93—298	34	25,0
5	,,	Honda, Ishiwara[179])	1915	15,0	95,3	12,4	26,4	288—890		
6	,,	Théodoridès[187])	1922	25,0	96,3	12,5	26,9	273—600*)	47	24,96
7	,,	Woltjer[192])	1925	—	—	—	—	70—289**)	20	24,96
8	,,	Chatillon[196; 197])	1926	—	—	—	—	—	−16	26,02***)
9	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Chatillon[196; 197])	1926	—	—	—	—	193—323 383—483	−30 14	25,03 23,94
10	$CoCl_2 \cdot$ ca. 1 H_2O	Chatillon[196; 197])	1926	—	—	—	—	—	7	25,08
11	$CoSO_4$	Meslin[176])	1906	—	39,7	—	—	—	—	—
12	,,	Ishiwara[178])	1914	22,4	59,6	9,24	23,0	94—295	−20	24,0
13	,,	Honda, Ishiwara[175])	1915	22,3	59,0	9,15	22,9	295—980		
14	,,	Théodoridès[187])	1922	25,0	62,3	9,66	23,6	273—538 563—825	−30 −19	25,06 24,95
15	,,	Jackson[190])	1923	16,6	62,2	9,64†††)	23,2	77—289††) —	−45 −19	25,2 —
16	,,	Serres[194])	1925	—	—	—	—	291—695	—	26,0 †)
17		Chatillon[197, 199])	1926	—	—	—	—	— — —	−33 −12 —	26,0 †) 25,0 †) 25,67†)
18	$CoSO_4 \cdot H_2O$	Feytis[177])	1911	—	53,6	9,27	23,2	—	—	—
19	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Jackson[190])	1923	19,0	37,0	10,5†††)	24,5	64—292††)	−14	25,04
20	$CoSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Jackson[190])	1923	17,7	24,61	9,91†††)	23,8	77—292††)	−22	24,75
21	$CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Jackson, Onnes[191])	1924	18,0	22,37	10,35†††)	24,2	77—291††)	−21	25,32
22	$CoSO_4 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Jackson, Onnes[191])	1924	15,0	20,98	11,26†††)	25,1	77—290††)	−24	26,38

*) Gemessen bis 950° abs.; oberhalb 600° versagt aber das Curie-Weisssche Gesetz.

**) Gemessen auch bei Temperaturen des flüss. H_2 und — [193]) — des flüss. He; dort versagt aber das Curie-Weisssche Gesetz.

***) Geglühtes $CoCl_2$, in Amylalkohol gelöst und auskristallisiert.

†) Nach Serres und Chatillon hat $CoSO_4$ nach Erhitzung 26 (unter Umständen auch $25^2/_3$) Magnetonen, kehrt aber beim Kristallisieren zum „Normalzustand" mit 25 Magnetonen zurück.

††) Gemessen auch bei Temperaturen des flüss. H_2 (bis 14° abs.); dort gilt aber das Curie-Weisssche Gesetz nicht mehr.

†††) Korrigiert auf Diamagnetismus des Molekülrestes.

konstant gleich 25,0, mit $\Theta = -12$. Die Lösung des geglühten $CoSO_4$ soll aber $N_L\mu = 26,0$ geben, ebenso wie das feste geglühte Salz. In amylalkoholischer Lö-

Literatur S. 73.

Tabelle 17.

Suszeptibilitätsmessungen an Lösungen ($N_L\mu$ = Zahl der Weiss-Magnetonen)

Nr.	Beobachter	Jahr	Untersuchte Salze	Gelöst in	Konz.	Susz. bei Zimmertemperatur t° C	$\frac{\chi_m \cdot 10^3}{\text{g-Atom}}$	$N_L\mu$ eff.
1	Quincke[171])	1885	$CoCl_2$	H_2O	6—12 %	19°	11,9	26,0
2	„	1885	$CoSO_4$	H_2O	8—21 %	19°	11,3	25,3
3	„	1885	$CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	H_2O	13 %	19°	10,6	24,5
4	Jäger, Meyer[173; 174])	1897	$CoCl_2$	H_2O	1—2 Mol / Liter	16,5°	9,7	23,4
5	„	1897	$CoSO_4$	H_2O	„	16,5°	8,9	22,4
6	„	1897	$Co(NO_3)_2$	H_2O	„	14,5°	9,5	23,0
7	Liebknecht, Wills[175])	1900	CoF_2	H_2O	0,7 %	18°	10,37	24,2
8	„	1900	$CoCl_2$	H_2O	0,9 %	18°	10,54	24,4
9	„	1900	$CoBr_2$	H_2O	1,5 %	18°	10,36	24,2
10	„	1900	CoJ_2	H_2O	2,5 %	18°	10,34	24,2
11	„	1900	$CoSO_4$	H_2O	1,2 %	18°	10,19	24,1
12	„	1900	$Co(NO_3)_2$	H_2O	1,3 %	18°	10,52	24,4
13	Quartaroli[180])	1916	$CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$	H_2O	konz.	—	—	25,3
					verd.	—	—	24,5
14	Cabrera, Jimeno, Marquina[181])	1916	$CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$	H_2O	konz.	—	—	25,0
					verd.	—	—	24,0
15	Trümpler[182])	1917	$CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$	H_2O	konz.	—	—	25,0
					verd.	—	—	24,0
					jede Konz.	—	—	24,5*)
16	Brant[184])	1921	$CoCl_2$	H_2O	0,001— 2 Mol/l	20°	10,36	24,50
17	Falckenberg[186])	1921	$CoCl_2$	H_2O	0,5—3 Mol/l	18°	10,3	24,2
18	„	1921	$CoBr_2$	H_2O	0,1—2 Mol/l	18°	10,2	24,1

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

$\chi_m(T-\Theta) = C;\ N_L\mu = \sqrt{3RC}/1123,5$

Nr.	Beobachter	Jahr	Untersuchte Salze	Gelöst in	Konz.	T abs.	Θ	$N_L\mu$
19	Foëx[185])	1921	$Co(NO_3)_2$	H_2O	—	290—400	−2; −3†), −17	25,02†) —25,54
20	Chatillon[195])	1925	$CoCl_2$	H_2O	8—15 %	283—413	−12	25,05
21	„	1925	$CoSO_4$	H_2O	4—10 %	283—413	−12	25,03
22	„	1925	$CoSO_4$ geglüht**)	H_2O	4—7 %	283—413	−33	26,03
23	„	1925	$Co(NO_3)_2$	H_2O	9,5 %	283—413	−12	25,02
24	Chatillon[196])	1926	$CoCl_2$, erhitzt	Aeth.Alk.	21 %	—	+16	22,96
25	„	1926	$CoCl_2$, erhitzt	Amyl.Alk	5—10 %	—	0	23,01
26	„	1926	$CoCl_2$, erhitzt	H_2O	8 %	—	−12	25,05
27	Chatillon[197])	1926	$CoCl_2$	H_2O	—	—	—	25,0*)
28	Chatillon[199])	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:8,5	H_2O	—	293—393	−13	25,07
29	„	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:12,5	H_2O	—	343—413	−29	24,00
30	„	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:12,6	H_2O	—	370—415	+8	23,47
31	„	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:14	H_2O	—	193—323	+33	22,03
						330—410	−11	23,52
32	„	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:20	H_2O	—	284—323	+38	21,98
						323—383	−3	23,5
33	„	1927	$CoCl_2$ + HCl 1:29,5	H_2O	—	292—347	−10	23,08
						347—404	−39	24,01

*) Trümpler[182]) erhielt bei einer Meßreihe, in Übereinstimmung mit Quartaroli[180]) und Cabrera, Jimeno und Marquina[181]) ein mit der Konzentration variables Moment von 24—25 Magnetonen; in einer zweiten Meßreihe dagegen, in Übereinstimmung mit Brant[184]) — ein konstantes von 24,5 Magnetonen. Nach Chatillon[188])

Literatur S. 73.

sung soll $N_L\mu = 23,0$, $\Theta = 0$, in äthylalkoholischer Lösung $N_L\mu = 23,0$, $\Theta = +16$ gelten. Die letzten Zahlen zeigen die Änderung der Magnetisierung bei HCl-Zusatz, die den Farbenumschlag von Rot nach Blau begleitet. Außer der Änderung mit der HCl-Konzentration scheint auch eine solche mit der Temperatur stattzufinden, im ganzen treten Werte von $N_L\mu$ zwischen 22 und 25 auf.

Trotz aller dieser Schwankungen und Unsicherheiten sollen nach den Angaben der Weissschen Schule bei festen wie auch bei gelösten Salzen immer nur ganzzahlige Magnetonenzahlen (beim Kobalt 22, 23, 24, 25 und 26) auftreten. Wenn bei eigenen Messungen Abweichungen vorkommen (vgl. die Werte $25\,^2/_3$ bei Nr. 18 in Tabelle 16 und $23\,^1/_2$ bei Nr. 30 und 31 in Tabelle 17), werden sie auf einfache Verbindungen zwischen Atomen mit verschiedenen ganzzahligen Werten zurückgeführt. Die Behauptung ist wenig überzeugend, und auch die Messungen von Jackson in Tabelle 15 und 16 sprechen gegen die Ganzzahligkeit — die übrigens vom Standpunkte der auf S. 52ff. geschilderten Theorie völlig unverständlich wäre. Man kann daher aus den Tabellen 15—17 nur den Schluß ziehen, daß das atomare magnetische Moment des Co^{2+}-Ions etwa 25 Magnetonen beträgt, aber im festen Zustand zwischen 24 und 26, in Lösung sogar zwischen 22 und 26 schwankt. Auffallend kleiner ist nur der Wert für CoO ($N_L\mu$ eff. $= 18,5$).

Tabelle 18 enthält die Werte von $N_L\mu$ für Co^{2+}, die sich theoretisch aus den verschiedenen oben angegebenen Formeln ergeben.

Tabelle 18.

Das magnetische Moment des Co^{2+}-Ions ($N_L\mu$ in Weissschen Magnetonen).

Grundterm	S	L	J	$N_L\mu$ berechnet mit $E_J = \infty$	$E_J = 0$	$E_J = 1890$	S	$N_L\mu$ empir.
^4F	$1\frac{1}{2}$	3	$4\frac{1}{2}$--$1\frac{1}{2}$	32,9	25,7	32,4*)	19,2	22—26

*) $N_L\mu$ eff. für Zimmertemperatur berechnet.

Spalte $E_J = \infty$: $N_L\mu$ berechnet nach Formel (18) von Hund[147]), also gültig für den Fall, wenn sich praktisch alle Atome in der Grundkomponente $J = 4\frac{1}{2}$ des Grundterms befinden. Nach S. 53 müßte eigentlich noch eine Korrektur auf das temperaturunabhängige Glied $N_L\alpha$ gemacht werden; bei Elementen mit invertierten Multipletts (also mit Gleichrichtung von L und S in der Grundkomponente), zu denen auch Co^{2+} gehört, ist aber diese Korrektur praktisch unbedeutend.

Spalte $E_J = 0$: $N_L\mu$ berechnet nach Formel (23) von van Vleck[151]), also gültig für den Fall, wenn die Multiplettaufspaltung E_J sehr klein gegen kT ist.

Spalte $E_J = 1890$: $N_L\mu$ berechnet nach Formel (21) von van Vleck[151]) für eine Multiplettaufspaltung von 1890 cm^{-1} (zwischen den extremen Komponenten), wie sie von Laporte[150]) für den Grundterm des Co^{2+} abgeschätzt wurde. Während in den übrigen Spalten $N_L\mu$ das nach Curie-Weiss berechnete „wahre" Moment bedeutet, stellt der nach (21) berechnete Wert nur das „effektive" Moment für Zimmertemperatur dar; denn

---

hängt dieser Unterschied mit der Zubereitungstemperatur der Lösung zusammen — heiß gelöstes Salz soll veränderliche, kalt gelöstes — konstante Momente besitzen; vgl. S. 199. Wenn man das Curie-Weisssche Gesetz auf „konstante" Lösungen anwendet, erhält man statt $N_L\mu$ (eff.) $= 24,5$ den ganzzahligen Wert $N_L\mu = 25,0$.

**) Das geglühte $CoSO_4$, das nach Serres (Tab. 16) eine von der sonst gefundenen abweichende Magnetonenzahl 26 zeigt, soll nach Chatillon[195]) diese Zahl auch in Lösung beibehalten; nach dem Umkristallisieren soll es aber wieder die „normale" Zahl 25 aufweisen.

†) Veränderlich mit der Konzentration.

Literatur S. 73.

sobald die Glieder $N_L\alpha$ bei der Summierung eine Rolle spielen, kann theoretisch das Curie-Weisssche Gesetz nicht mehr gültig sein.

Spalte S: $N_L\mu$ berechnet nach Formel (25) von Bose[149]) und Stoner[153]); also gültig für den Fall einer völligen Aufhebung des L-Magnetismus durch die elektrostatischen Kräfte der umgebenden Teilchen.

Die Betrachtung der Tabelle 18 scheint zu beweisen, daß die Formel (23) beim Co^{2+} die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt. Diese kann aber nur zufällig sein. Die Voraussetzungen, die der Formel (23) zugrunde liegen, sind nämlich höchst wahrscheinlich bei Co^{2+} nicht erfüllt. Erstens: die Multiplettaufspaltung des Grundterms ist zwar nicht direkt bekannt, dürfte aber nach den Schätzungen von Laporte[150]) insgesamt etwa 1890 cm^{-1} betragen. Da kT bei Zimmertemperatur etwa 0,025 Elektronenvolt = 200 cm^{-1} erreicht, kann die Voraussetzung $kT \gg E_J$ der Formel (23) nicht zutreffen. Zweitens: Formel (23) setzt eine freie Einstellung auch des L-Moments voraus. Das Schwanken der $N_L\mu$-Werte des Co^{2+} von Verbindung zu Verbindung und das Auftreten von beträchtlichen Θ-Werten zeigt schon, daß eine solche Freiheit der Einstellung unwahrscheinlich ist. Wenn man die ganze „Eisenreihe“ (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) betrachtet, so stellt man fest, daß bei den Ionen der ersten 5 Elemente nur die Bose-Stonersche Formel (25) zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem empirischen Ergebnis führt, d. h. bei allen diesen Elementen muß die L-Einstellung durch die Nachbarteilchen fast vollständig behindert sein. Es sind — unter Vernachlässigung des Wertes 25,7 — die beiden Werte $N_L\mu = 32{,}9$ (Laporte-van Vleck) und $N_L\mu = 19{,}2$ (Bose-Stoner) in Tabelle 18 als theoretisch bedeutungsvolle Grenzwerte der Magnetonenzahl des Co^{2+}-Ions für völlig freie und für völlig verhinderte L-Einstellung anzusehen; die beobachteten Werte liegen etwa in der Mitte zwischen diesen Grenzen und weisen auf eine teilweise Freigabe des L-Moments hin. Das CoO kommt dem Bose-Stonerschen Wert ganz nahe; in diesem Oxyd (wie auch im Co_2O_3, vgl. S. 67) scheint also eine völlige Aufhebung des L-Magnetismus stattzufinden. Analoge Ergebnisse erhält man auch beim Ni^{2+} und Cu^{2+}, in Unterschied von den vorangehenden Elementen Ti bis Fe, bei denen die L-Behinderung, wie oben erwähnt, in allen Salzen vollständig ist. Dieser Unterschied steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß die Multiplettaufspaltung mit wachsender Ordnungszahl zunimmt ($E_J = 385$ cm^{-1} beim Ti^{3+}, $E_J =$ 2130 cm^{-1} beim Cu^{2+}). Da die Multiplettaufspaltung durch Wechselwirkung zwischen L und S bedingt ist, bedeutet wachsende Multiplettaufspaltung eine zunehmend festere Kopplung von L mit S; der Einfluß der elektrostatischen Kräfte der Umgebung kann unter diesen Umständen nicht mehr ausreichen, um das Bahnmoment L vollständig von dem Drall zu „entkoppeln“ und seine Miteinstellung im Magnetfeld zu verhindern.

Ein weiteres Versuchsergebnis, das mit dieser Auffassung in Übereinstimmung steht, ist die Untersuchung des gyromagnetischen Effekts an Co-Salzen (und Salzen der anderen Eisenmetalle) durch Sucksmith[203]). Es handelt sich um die Messung des mechanischen Drehimpulses, der einem Körper durch plötzliche Magnetisierung erteilt wird; sie erlaubt die Bestimmung der S. 51 definierten Größe *g*, des Verhältnisses des mechanischen Drehimpulses zu dem damit verbundenen magnetischen Moment des Atoms. Wenn sich die paramagnetischen Ionen in einem Salz wie freie Gasionen benehmen würden, so müßte man für g die durch Gleichung (8) definierte Größe finden. In Wirklichkeit fand aber Sucksmith folgende Werte:

	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}
$g =$	2,0	2,0	1,9	1,5

Literatur S. 73.

Der Wert $g = 2{,}0$ ergibt sich nach (8) stets bei $L = 0$ (also $J = S$) ($g = 2$ bedeutet ja, daß einer Quanteneinheit des mechanischen zwei Quanteneinheiten des magnetischen Moments entsprechen, was nach S. 50 bei einem nur von Drall herrührenden Magnetismus der Fall sein muß). Die von Sucksmith erhaltenen g-Werte weisen also darauf hin, daß bei den Ionen Cr^{3+} und Mn^{2+} der ganze Magnetismus vom Drall stammt, also die Einstellung der Bahnimpulse L völlig behindert ist. Das Absinken des g-Wertes auf 1,9 beim Fe^{2+} und 1,5 beim Co^{2+} zeigt die allmähliche „Befreiung" von dieser Behinderung. Daß diese Befreiung aber auch beim Co^{2+} noch nicht vollständig ist, zeigt ein Vergleich des g-Wertes 1,5 mit dem spektroskopischen Wert $g = 1{,}33$ für den Grundterm des freien Ions.

Magnetismus des Co^{3+}-Ions. Die einzige magnetisch untersuchte nichtkomplexe Verbindung des Co^{3+}-Ions ist Co_2O_3; für dieses Oxyd gab Wilson[183]) eine spezifische Suszeptibilität $\chi = 34{,}3 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur an (s. Tabelle 16). Nach dem einfachen Curieschen Gesetz (15, 18) würde daraus ein $N_L\mu$-Wert von 12,9 Magnetonen folgen, was dem Bose-Stonerschen Wert für das Ion Co^{3+} (Grundterm ^3F, also $S = 1$ und $N_L\mu = 4{,}95\sqrt{4 \cdot 1 \cdot 2} = 14{,}01$ Magnetonen nach Formel (25)) nahekommt.

Magnetismus der Co-Komplexe. Nach S. 57 können bei der Komplexbildung verschiedene Stufen der Beeinflussung des Bahn- und des Drallmagnetismus des Zentralions auftreten.

Speziell beim Kobaltion wurde folgendes Verhalten beobachtet:

a) Die einfachen Kristallhydrate, wie z. B. $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ usw. zeigen nach Tabellen 15 und 16 dieselbe Magnetonenzahl wie die gelösten oder wasserfreien Salze; die Beeinflussung des L-Magnetismus durch die Wasserdipole ist also in diesem Fall nicht merklich stärker als in wäßriger Lösung (oder als die Beeinflussung durch Nachbarionen im Kristall); auch die Θ-Werte sind von der gleichen Größenordnung; eine Beeinflussung des Drallmagnetismus findet nicht statt; die Bindung ist eine reine Iondipolbindung.

b) Einige komplexe Verbindungen des zweiwertigen Kobalts zeigen einen Magnetismus, der dem Wert (24) — also einer völligen Behinderung der L-Einstellung ohne Beeinflussung des S-Magnetismus — näher kommt, als es bei den gewöhnlichen Co-Salzen der Fall ist. Dazu gehören nach Messungen von Ray und Bhâr[207]) die Hydrazinverbindungen wie $[Co(N_2H_4)_2]SO_3 \cdot H_2O$, $[Co(N_2H_4)_2]Cl_2$ usw., die einen Magnetismus von $N_L\mu = 24$—21,5 Weissschen Magnetonen aufweisen, also dem Bose-Stonerschen Wert 19,2 viel näher kommen, als die einfachen Co^{2+}-Salze ($N_L\mu = 25$—26).

d) Komplexe mit Valenzbindung, also mit Erniedrigung oder Aufhebung des Drallmagnetismus des Zentralions, sind beim Kobalt in großer Anzahl bekannt; die ausführlichsten Messungen stammen von Feytis[204]), Rosenbohm[205]) und Welo[206]). Auf die Anführung aller Meßwerte, die bei den entsprechenden Verbindungen mitgeteilt werden, soll hier verzichtet werden; die allgemeinen experimentellen Ergebnisse lauten folgendermaßen:

1. Alle untersuchten Komplexe des dreiwertigen Kobalts (die sämtlich die Koordinationszahl 6 aufweisen) sind unmagnetisch (diamagnetisch), mit Ausnahme der mehrkernigen Komplexe mit Cr^{3+} usw., die besonders von Welo[206]) untersucht wurden, bei denen aber der Paramagnetismus offenbar vom Chromion stammt. Eine weitere Ausnahme bildet die Verbindung $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ mit

Literatur S. 73.

13,9 Weissschen Magnetonen, bei der man aber das von der Regel abweichende Verhalten auf die schon an sich paramagnetische Gruppe NO zurückzuführen geneigt ist.

2. Das zweiwertige Kobalt bildet nur wenig stabile Komplexe. Im Kobaltacetylacetonat $Co[CH(COCH_3)_2]_2$ hat Feytis[204]) eine Verbindung untersucht, die man als Komplex des zweiwertigen Kobalts ansehen kann. Die Suszeptibilität entspricht nach Jackson[160]) der der gewöhnlichen Co^{2+}-Salze.

Zur Deutung dieser Ergebnisse muß angenommen werden, daß in allen Komplexen des dreiwertigen Kobalts eine sechsfache Valenzbindung des Zentralatoms mit den umgebenden Atomgruppen vorliegt. Man kann daher nach S. 57ff. als (gedankliche) Vorstufe der Komplexbildung die Abgabe von 6 Valenzelektronen der umgebenden Teilchen an das Co^{3+}-Ion ansehen, wobei ein Co^{3-}-Ion entsteht. Die Elektronenverteilung im Co^{3-}-Ion muß derart sein, daß sich die Valenz 6 (also ein Septettzustand) ergibt. Von den an sich möglichen energiearmen Verteilungen:

	1s bis 3p	3d	4s	4p	4d	S_{max}	R	V
Co^{3-}	18	10	2	—	—	0	1	0
(30 Elektronen)	18	9	2	1	—	1	3	2
				usw.				
	18	8	1	3	—	3	7	6

ergibt erst die letzte, mit 6 ungepaarten Elektronen (zwei 3d-, einem 4s- und drei 4p-Elektronen) die Möglichkeit eines Septetterms ($S = 3$, $R = 7$), also — nach dem Londonschen Schema — der Sechswertigkeit. Wenn sich das Co^{3-}-Ion in diesem Zustand mit 6 einwertigen Gruppen (etwa CN-Radikalen) durch Elektronenpaarbindungen verbindet, so werden alle Drallvektoren paarweise aufgehoben, und es ergibt sich ein Gesamtsystem im Singulettzustand, also mit $S = 0$ und ohne magnetisches Moment. Analoges muß auch für die übrigen Co^{III}-Komplexe gelten, sofern die im Komplex gebundenen Teilchen selbst unmagnetisch sind, wie CN^-, NH_3, Cl^- usw. Ein anderes Verhalten ist zu erwarten, wenn die komplexbildenden Teilchen an sich paramagnetisch sind, wie das „ungeradzahlige" Molekül NO.

Das Ergebnis beim zweiwertigen Kobalt kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder handelt es sich bei dem Acetylacetonat um einen Komplex, der ebenso wie die S. 57 erwähnten Hydrate, nur durch Iondipolkräfte zusammengehalten wird und daher den Magnetismus des Zentralions zeigt. Eine andere (wohl wahrscheinlichere) Möglichkeit ist die folgende: Für eine vierfache Valenzbindung zwischen Co^{2+} und vier valenzlosen Atomgruppen bildet die Abgabe von vier Valenzelektronen an das Co^{2+} die Vorstufe. Das so entstandene Ion Co^{2-} kann, da es eine ungerade Anzahl von Elektronen enthält, nicht vierwertig sein, vermag vielmehr nach London nur ungerade Valenzzahlen zu zeigen. Wir müssen daher, um 4 Valenzbindungen zu ermöglichen, zu einer der höherwertigen Konfigurationen Zuflucht nehmen, von denen folgende zwei die energieärmsten sein müssen:

		1s bis 3p	3d	4s	4p	4d	S_{max}	R
Co^{2-} (29 Elektronen)	a)	18	8	1	2	—	$2\frac{1}{2}$	6
	b)	18	7	1	3	—	$3\frac{1}{2}$	8

Bei der Konfiguration a) werden bei der Kombination mit vier einwertigen Gruppen die beiden 2p-, das eine 4s- und ein 3d-Elektron „gepaart"; es bleibt ein ungepaartes 3d-Elektron zurück; diesem entspricht ein Dublettzustand, $S = \frac{1}{2}$, d. h.

$4{,}95 \cdot \sqrt{4\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = 8{,}5$ Weisssche Magnetonen. Die Konfiguration b) behält nach der Paarung der vier äußersten Elektronen eine unvollständige Gruppe $3d^7$ mit drei ungepaarten Elektronen ($S = \frac{3}{2}$) zurück; der Magnetismus dieses Restes beträgt 19,5 Weisssche Magnetonen — und dies ist der Wert, der auch dem Co^{2+}-Ion nach Bose-Stoner zukommt. Durch wellenmechanische Überlegungen kommt Pauling, wie S. 58 erwähnt, zur Schlußfolgerung, daß die erste Bindungsart (die man kurz nach der Art der bindenden Elektronen als d^2sp^2-Bindung bezeichnen kann), zu einer ebenen Anordnung des gesamten Komplexes führt, während die zweite Art — die „sp^3-Bindung" — zu einer tetraedrischen Konfiguration Anlaß gibt. Das magnetische Verhalten des Co-Acetylacetonats kann also entweder durch elektrostatische Bindung an ein Co^{2+}-Ion oder durch tetraedrische sp^3-Valenzbindung erklärt werden.

Das Paulingsche Schema macht es auch plausibel, warum Co^{2+} im Gegensatz zu Fe^{2+} keine stabilen Komplexe mit der Koordinationszahl 6 mehr bildet. Um aus dem Ion Co^{2+} durch Aufnahme von 6 Elektronen ein sechswertiges Ion Co^{4-} zu erzeugen, müßte man zu der Konfiguration

	1s bis 3p	3d	4s	4p	4d	S	R	V
Co^{4-} (31 Elektronen)	18	8	1	3	1	3½	8	7

greifen — also die Gruppe 4d mit verwenden, die energetisch viel ungünstiger ist, als die bis jetzt benutzten Gruppen 3d, 4s und 4p. Die Bildungsenergie der (valenzmäßig gebundenen) Co^{II}-Komplexe mit der Koordinationszahl 6 kann daher nur gering sein.

Magnetismus des metallischen Kobalts. Bei Temperaturen bis 1115° (dem Curie-Punkt des Kobalts) ist Kobaltmetall ferromagnetisch; oberhalb dieser Temperatur ist es paramagnetisch und gehorcht dem Curie-Weissschen Gesetz (24). Die Erscheinungen im ferromagnetischen Gebiet können hier nicht besprochen werden (s. S. 116ff.); denn Ferromagnetismus ist wesentlich eine Eigenschaft der festen metallischen Phase als ganzen und nicht der einzelnen Co-Atome. An dieser Stelle sollen nur diejenigen magnetischen Eigenschaften des festen Kobalts behandelt werden, aus denen man Schlüsse auf den Magnetismus der einzelnen Atome ziehen kann. Es sind dies

a) die magnetische Sättigung in starken Feldern bei tiefen Temperaturen, und
b) die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus oberhalb des Curie-Punktes.

Die magnetische Sättigung muß einer maximalen möglichen Paralleleinstellung aller atomaren Magnetchen entsprechen. Es ist zu beachten, daß nach dem S. 51 Gesagten für Atome mit einem magnetischen Moment von $\sqrt{J(J+1)}$ Magnetonen die günstigste Einstellung diejenige ist, bei der das Moment in der Feldrichtung $M = J$ wird; das „volle" Moment $\sqrt{J(J+1)}$ kann nach dem wellenmechanischen Modell niemals um eine feste Raumrichtung auftreten. In Analogie zu dem S. 57ff. Gesagten darf man annehmen, daß im festen Metall, mit seiner hohen Bildungsenergie aus Atomen (die sich aus der Verdampfungswärme bestimmen läßt) eine Einstellungsmöglichkeit nur für die Drallvektoren der Elektronen, nicht aber für die Bahnimpulsvektoren besteht. Die Sättigungsmagnetisierung wird dann pro Mol

$$\begin{aligned} N_L\mu' &= 2\sum_S \alpha_S S \text{ Bohrsche Magnetonen} \\ &= 9{,}90 \sum_S \alpha_S S \text{ Weisssche Magnetonen} \end{aligned} \qquad (26)$$

Literatur S. 73.

betragen. S soll den Drall der einzelnen Atome und α_S den Bruchteil der Atome, der sich in dem Zustand mit dem Drall S befindet, bedeuten; der Faktor 2 ist der Landésche Faktor für den „reinen" Drallmagnetismus. Messungen der magnetomechanischen Effekte (Barnett- und Einstein-de Haas-Effekt) ergeben für Co (wie für alle untersuchten Metalle) $g = 2$, was auf einen reinen Spinmagnetismus unter völliger Ausschaltung des Bahnmagnetismus hinweist (vgl. S. 67 u. 133).

Wenn sich alle Atome im gleichen Zustand befinden, wird aus (26) einfach

$$\begin{aligned}(N_L\mu')_{max} &= 2\,S \text{ Bohrsche Magnetonen}\\ &= 9{,}9\,S \text{ Weisssche Magnetonen.}\end{aligned} \tag{27}$$

Experimentelle Bestimmungen der magnetischen Sättigung wurden beim Kobalt von Kâya[210]) an einem Einkristall des hexagonalen Kobalts (s. S. 119) in der Richtung der hexagonalen Achse ausgeführt. Nach Weiss und Forrer[212]) ergibt sich daraus ein magnetisches Moment von 8,5 Weissschen Magnetonen pro Grammatom. Derselbe Wert ergibt sich nach Weiss und Forrer[211]) auch für Co in den hexagonalen Co/Ni-Legierungen. Anderseits untersuchten Weiss und Forrer[211]) auch die kubischen Co—Fe- und Co—Ni-Legierungen und extrapolierten aus den Sättigungswerten der kubisch-flächenzentrierten, kobaltreichen Formen des Ferrokobalts 8,67, aus den analogen Formen des Nickelkobalts 9,0 Magnetonen pro Grammatom reinen Kobalts. Bei Co-Gehalten < 78 Atom% in Fe erhält man raumzentrierte Strukturen, aus denen sich nach der Mischungsregel für das Co zwei verschiedene Magnetonenzahlen berechnen: zwischen 50 und 78% Co fällt der Magnetismus mit wachsendem Co-Gehalt und die Extrapolation ergibt 9,0 Magnetonen für reines (an sich nicht bekanntes) kubisch raumzentriertes Kobalt; zwischen 0 und 20% wächst der Magnetismus linear mit wachsendem Co-Gehalt, und die Extrapolation ergibt 17 Magnetonen für reines Kobalt. Weiss schließt daraus auf vier magnetische Modifikationen des Co-Atoms mit $8^1/_2$, $8^2/_3$, 9 und 17 Magnetonen — während nach (27) nur Werte der Reihe $n \cdot 4{,}95$ ($n = 1, 2, \ldots$) möglich sein sollten. Wolf[214]) deutete aber die Weissschen Magnetonenzahlen für alle drei ferromagnetischen Metalle mit Hilfe der Annahme, daß es sich um Gemische von Atomen mit verschiedenen S-Werten handelt, auf die die Formel (26) angewandt werden muß, und gab auch theoretische Überlegungen an, die eine solche Verteilung der Atome im Gitter auf Zustände verschiedener Multiplizität plausibel machen. Beim Kobalt sind nach S. 40ff. nur gerade Multiplizitäten möglich; Wolf nimmt also an, daß das beobachtete Moment von $8^1/_2$—9 Weissschen Magnetonen durch ein Gemisch von etwa 60% Atomen mit $S = \frac{1}{2}$ und 40% Atomen mit $S = 1\frac{1}{2}$ zu erklären ist; für ein solches erhält man nach (26) $N_L\mu' = 8{,}9$ Weisssche Magnetonen. Der Grundzustand des freien Co-Atoms hat nach S. 41 $S = 1\frac{1}{2}$, (Quartetterm) es gibt aber im Co-Spektrum (s. Tabelle 7) auch niedrige Dubletterme, mit $S = \frac{1}{2}$; nach Wolf muß man sich vorstellen, daß für einen möglichst hohen Energiegewinn bei der Bildung des metallischen Kobalts aus freien Atomen es am günstigsten ist, nicht alle Atome im Grundzustand zu lassen, sondern einen Teil im angeregten Zustand zu verwenden. Der hohe Magnetismus des Co in Co-armen Eisenlegierungen ($N_L\mu' = 17$ nach Weiss und Forrer) findet eine Analogie in den Messungen von Woodbridge Constant[213]) an Co-Legierungen mit Platin.

Atom % Co	100	26,9	14,9
$N_L\mu'$	8,5	10,5	14

Literatur S. 73.

In den verdünnten Lösungen von Co in Pt scheint sich also der Magnetonenwert des Kobalts dem für reinen Quartettzustand ($S = 1\frac{1}{2}$) zu erwartenden Wert $N_L\mu' = 9{,}9 \cdot 1{,}5 = 15$ zu nähern; in Co—Fe-Legierung wird anscheinend auch dieser Wert überschritten.

Die Überlegung von Wolf wird auch zur Deutung der Magnetonenzahl angewandt, die man aus der Konstanten C der Formel (24) erhält, wenn man sie auf das Kobalt oberhalb des Curie-Punktes anwendet. Aus den Messungen von O. Bloch[209]) leitet Weiss[208]) einen Wert von $N_L\mu = 15{,}0$ Magnetonen ab (der demnach von dem aus der Sättigung berechneten Wert ganz verschieden ist). Nach der S. 69 entwickelten Theorie muß man aber bedenken, daß der aus der Sättigung abgeleitete Wert das maximal mögliche Moment in einer Richtung $N_L\mu' = 2\,S$ bedeutet, während man aus der Curie-Konstanten das gesamte Moment $N_L\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$ erhält. Wolf berechnete $N_L\mu$ nach der „Mischungsformel" (die eine einfache Verallgemeinerung der Bose-Stonerschen Formel (25) darstellt):

$$N_L\mu = 4{,}95 \sum_S \alpha_S \sqrt{4\,S(S+1)} \qquad (3)$$

mit den oben benutzten Werten

$$S_1 = \tfrac{1}{2},\ \alpha_1 = 0{,}6 \ \text{und}\ S_2 = \tfrac{3}{2},\ \alpha_2' = 0{,}4$$

und erhielt

$$N_L\mu = 13{,}9.$$

Wenn auch dieser Wert von dem empirischen Wert 15,0 noch etwas abweicht, erscheint es demnach doch möglich, die Magnetonenzahlen in ferromagnetischen und im paramagnetischen Zustand als nur scheinbar verschieden zu betrachten (insbesondere, weil die Rechnung beim Fe und Ni eine noch bessere Übereinstimmung ergibt). Bei genauerer Rechnung müßte noch die Verschiebung des Verhältnisses der verschiedenen Multiplettzustände mit der Temperatur berücksichtigt werden, da ja die Sättigungsmessungen bei der Temperatur der flüssigen Luft, die paramagnetischen Messungen oberhalb 1100° C ausgeführt wurden. Auch bleibt noch die Frage offen, inwieweit man berechtigt ist, im Metall mit neutralen Atomen zu rechnen, also die Freiheit der Leitungselektronen vollkommen zu vernachlässigen.

Größe des Co-Atoms und seiner Ionen

Raumbeanspruchung des Co-Atoms im metallischen Zustand

Der Radius des Co-Atoms im Metallgitter ist von Bragg[215]), Hull[216]), Morse[220]) und Goldschmidt[221, 222]) aus röntgenographischen Daten berechnet worden. Die beiden bekannten Kristallformen des reinen Kobalts, die hexagonale und die kubisch-flächenzentrierte, ergeben als kürzesten Abstand der Atommittelpunkte übereinstimmend $d = 2{,}51$ Å (vgl. S. 102); aus diesem Wert der Gitterkonstante berechnet Goldschmidt den Radius des Co-Atoms im metallischen Gitter mit der Koordinationszahl 12 (beide Gitterarten des Co besitzen diese Koordinationszahl)

$$r_{Co} = d/2 = 1{,}257\ \text{Å}.$$

Vergleichbare Werte erhält man auch für den Radius des Co-Atoms in den schwarzen undurchsichtigen und metallisch-leitenden Kristallen CoS, CoSe, CoTe, und CoSb, die in Gittern vom Nickelarsenidtypus kristallisieren, und zwar aus dem Abstand Co-Metalloid wie auch aus dem Abstand Co—Co.

Literatur S. 73.

Verbindung	CoS	CoSe	CoTe	CoSb
Atomabstand Co-Metalloid . . .	2,33**)	2,42*) 2,45**)	2,61**)	2,61*) 2,58**)
Radius des Metalloids***) . . .	1,04	1,13	1,33	1,34
Co-Radius	1,29	1,30	1,28	1,26
Atomabstand Co — Co.	2,57**)	2,64**)	2,68**)	2,60**)
Co-Radius	1,29	1,32	1,34	1,30

*) Messungen von de Jong und Willems[219]).
**) Messungen von Alsén[217]) und Oftedal, berechnet von Goldschmidt[218]).
***) Es sind dies die nach Goldschmidt[218]) für die Atomgitter dieser Elemente gültigen Werte.

Die Übereinstimmung der Radien bildet einen Beweis für den gleichen Zustand der Bausteine im metallischen Zustand und in den Halbleiterkristallen vom Nickelarsenidtypus. Das Einsetzen der Goldschmidtschen Ionenradien würde bei diesen Verbindungen zu keiner Übereinstimmung mit der Beobachtung führen [z. B. für das CoS: $r(Co^{2+}) = 0{,}82$; $r(S^{2-}) = 1{,}74$; also $d = 2{,}56$, statt des empirischen Wertes $d = 2{,}33$].

Raumbeanspruchung des Co^{2+}-Ions. Goldschmidt[223]) benutzte zur Berechnung des Co^{2+}-Radius die Gitterabstände in den Kristallen CoO (Steinsalztypus) und CoF_2 (Rutiltypus). Der kürzeste Abstand Co—O beträgt 2,13 Å, der kürzeste Abstand Co—F 2,04 Å. Unter Verwendung der „Normalwerte" $r(O^{2-}) = 1{,}32$ Å und $r(F^-) = 1{,}33$ Å, die dem Goldschmidtschen Ionenradiensystem zugrunde liegen, erhält man die Werte

$r(Co^{2+}) = 0{,}81$ Å in der Steinsalzstruktur, Koordinationszahl 6,
$r(Co^{2+}) = 0{,}71$ Å in der Rutilstruktur, Koordinationszahl 6.

Pauling[224]) berechnete aus denselben Kristalldaten unter Verwendung der von ihm selbst abgeleiteten, etwas abweichenden „Normalwerte" $r(O^{2-}) = 1{,}40$ Å und $r(F^-) = 1{,}36$

$r(Co^{2+}) = 0{,}73$ Å in der Steinsalzstruktur, und
$r(Co^{2+}) = 0{,}68$ Å in der Rutilstruktur.

Ferrari und Giorgi[225, 226]) untersuchten die Kristallstrukturen des $CoBr_2$ und des CoJ_2, die in „Schichtengittern" vom CdJ_2-Typus kristallisieren. Obwohl solche Gitter nach Goldschmidt mit den reinen Ionengittern vom Steinsalztypus im allgemeinen nicht „kommensurabel" sind (weil bei ihrer Bildung Polarisationskräfte eine sehr wichtige Rolle spielen), erhielten Ferrari und Giorgi für den Radius des Co^{2+}-Ions in diesen Verbindungen (unter Benutzung der Goldschmidtschen Ionenradien für Br^- und J^-) den Wert $r(Co^{2+}) = 0{,}82$ Å, der mit dem Goldschmidtschen Wert für dieses Ion im CoO-Gitter gut übereinstimmt.

Raumbeanspruchung des Co^{2+}-Ions in Lösungen. Aus der Molrefraktion und aus der elektrolytischen Beweglichkeit von Ionen in Lösungen kann man unter gewissen Annahmen den Ionendurchmesser berechnen. Man erhält dabei Werte, die die aus den Kristallgittern berechneten stark übersteigen.

Literatur S. 73.

Offenbar mißt man dabei — insbesondere bei der Untersuchung der Ionenbeweglichkeit — nicht die Größe des Ions allein, sondern den mittleren Durchmesser des gesamten vom Ion mitgeführten „Hofes" von Flüssigkeitsmolekülen. Mit diesem Vorbehalt seien folgende Zahlen angeführt:

Beobachter	Methode	Lösungsmittel	$r(Co^{2+})$ Å.
Heydweiller[227])	Molrefraktion	H_2O	1,27
Walden[228])	Ionenbeweglichkeit	H_2O	1,76
Walden[228])	Ionenbeweglichkeit	CH_3OH	2,22

Literatur zu „Kobalt-Atom"

(Geordnet systematisch in Anlehnung an den Text; in den einzelnen Abschnitten chronologisch.)

I. Kern

1. Ordnungszahl

1) J. J. Thomson, Proc. Phil. Soc. Cambridge. **14**, 109 (1906).
2) C. G. Barkla, C. A. Sadler, Phil. Mag. (6) **14**, 408 (1907).
3) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. (6) **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).
4) W. Duane, T. Shimizu, Phys. Rev. (2) **11**, 491 (1918).
5) F. K. Richtmyer, F. W. Warburton, Phys. Rev. (2) **22**, 539 (1923).

2. Isotopie, Kernumwandlung

6) F. W. Aston, Nature **112**, 449 (1923); Phil. Mag. (6) **47**, 385 (1923).
7) G. Kirsch, H. Petterson, Nature **112**, 394 (1923); Phil. Mag. (6) **47**, 500 (1924).
8) J. D. Cockroft, E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. (A) **137**, 289 (1932).
8a) T. R. Ball, S. S. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3207 (1933).

II. Elektronenhülle

Optisches Spektrum des Co-Atoms und seiner Ionen

Zusammenfassende Darstellung:

9) H. Kayser, H. Konen, „Handbuch der Spektroskopie", Bd. V, S. 310—335 (1910); Bd. VII, S. 249—277 (1924); Bd. VIII, S. 493—543 (1932) S. Hirzel, Leipzig.

Abbildungen des Spektrums:

10) A. Hagenbach, H. Konen, „Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente", Jena 1905.
11) J. M. Eder, E. Valenta, „Atlas typischer Spektren", Wien 1911; 2. Aufl. Wien 1924.
Löwe Nr. 92.
Lundegårdh, Nr. 76.

A. Erzeugung und Beobachtung

1. 2. Bogen und Funken

Kirchhoff, Nr. 42.
Thalén, Nr. 44.
12) W. J. Humphreys, Astrophys. J. **6**, 169 (1897).
13) J. N. Lockyer, „Tables of wave-lengths of enhanced lines", Solar Phys. Comm. 1906.
King, Nr. 25.
14) W. J. Humphreys, Astrophys. J. **26**, 18 (1907).

15) P. W. Merrill, Phys. Rev. (2) **14**, 271 (1919).
Meggers, Nr. 56.
16) M. Kimura, G. Nakamura, Japan. J. of Phys. **3**, 197 (1924).
Casper, Nr. 58.

3. Flamme

17) E. Diacon, Ann. Chim. Phys. [4], **6**, 5 (1865); Chem. News **12**, 243, 255 (1865).
18) F. Lecoq de Boisbaudran, „Spectres lumineux", S. 132, Paris 1874.
19) G. D. Liveing, J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A), **36**, 471 (1884); Phil. Mag. (5) **18**, 169 (1884); Chem.-News **49** 224 (1884).
20) W. N. Hartley, H. Ramage, Proc. Roy. Soc. [2] **7**, 339 (1901).
21) Ch. de Watteville, C. r. **135**, 1329 (1902).
22) J. Meunier, C. r. **152**, 1760 (1911).
Hagenbach, Konen, Nr. 10.
Eder, Valenta, Nr. 11.
23) A. Harnack, Z. wiss. Photogr. **10**, 28, 313 (1911/12).
24) E. N. da Costa Andrade, Proc. phys. Soc. London, **25**, 230 (1913).
de Gramont, Nr. 75.
Lundegårdh, Nr. 76.

4. Ofen

25) A. S. King, Astrophys. J. **42**, 344 (1915).
26) A. S. King, Astrophys. J. **51**, 179 (1920).

5. Unterwasserfunken, Absorption

27) H. Finger, Z. wiss. Photogr. **7**, 329, 369 (1909); Verh. Dt. Phys. Ges. [2] **11**, 369 (1909).
28) E. v. Angerer, G. Joos, Ann. Phys. [4], **74**, 743 (1924).
29) E. O. Hulburt, Phys. Rev. [2], **24**, 129 (1924).
30) M. C. W. Buffam, H. J. C. Ireton, Trans. Roy. Soc. Canada [3], 19/III, 113 (1925).
31) J. C. McLennan, A. B. McLay, Trans. Roy. Soc. Canada [3], 19/III, 89 (1925).
32) J. C. McLennan, R. F. B. Cooley, Trans. Roy. Soc. Canada [3], 20/III, 349 (1926).
33) N. K. Sur, Y. Majumdar, Phil. Mag. [7] **1**, 451 (1926).
34) W. F. Meggers, F. M. Walters, Sci. Papers U.S.A. Bureau of Stand. **22**, 205 (1927); Phys. Rev. [2] **29**, 358 (1927).
35) A. W. Smith, M. Muskat, Phys. Rev. [2] **29**, 663 (1927).

B. Ausmessung des Spektrums

1. Wellenlängen

Zusammenfassende Tabellen

36) W. M. Watts, „Index of spectra"; 1. Aufl. Manchester 1872; 2. Aufl. Manchester 1889; 3. Aufl. London 1911.
37) F. Exner, E. Haschek, „Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen" Teil I (Hauptlinien) 1902; Teil II (Funkenlinien) 1902; Teil III (Bogenlinien) 1904; Leipzig und Wien.
38) F. Exner, E. Haschek, „Die Spektren der Elemente bei normalem Druck", Teil I (Hauptlinien) 1911; Teil II (Bogenlinien) 1911; Teil III (Funkenlinien) 1912; Leipzig und Wien.
Kayser, Konen, Nr. 9.

Langwelliges Gebiet

39) W. F. Meggers, C. C. Kiess, Sci. Papers U.S.A. Bureau of Stand. **14** (1919) 637.
40) H. M. Randall, E. F. Barker, Astrophys. J. **49**, 54 (1919).
41) H. Slevogt, Diss. Univ. Bonn 1932.

Sichtbares Gebiet und nahes Ultraviolett

42) G. Kirchhoff, Ber. Akad. Berlin **1861**, 63; **1863**, 227.
43) W. Huggins, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **154**, 139 (1864).
44) R. Thalén, Nova Acta Reg. Soc. Uppsala [3] **6** (1868) Nr. 9.
45) S. N. Lockyer, Phil. Trans. Roy. Soc. [A] **172**, 561 (1881).

46) G. D. Liveing, J. Dewar, Phil. Trans. Roy. Soc. [A] **179**, 231 (1888).
47) H. A. Rowland, Preliminary tables of solar spectrum wave-lengths 1896/98.
48) B. Hasselberg, Kgl. Svensk. Veten. Akad. **28** (1896); Astrophys. J. **4**, 116, 212, 288, 343 (1896).
49) F. Exner, E. Haschek, Ber. Akad. Wien **105**, IIa, 989 (1896).
50) F. Exner, E. Haschek, Ber. Akad. Wien **106**, IIa 337 (1897).
Exner, Haschek, Nr. 37.
51) J. M. Eder, E. Valenta, Ber. Akad. Wien **118**, IIa, 1077 (1909).
52) L. Stüting, Z. wiss. Photogr. **7**, 73 (1909).
Exner, Haschek, Nr. 38.
53) A. Krebs, Z. wiss. Photogr. **16**, 292 (1917).
54) S. Piña de Rubies, Ann. Soc. Espan. Chim. Phys. **16**, 338 (1918).
55) F. Dhein, Z. wiss. Photogr. **19**, 289 (1920).
56) W. F. Meggers, J. Washington Acad. **18**, 325 (1928).
57) J. H. Findlay, Phys. Rev. [2] **36**, 5 (1930).
58) H. Casper, Diss. Univ. Bonn 1932.

Extremes Ultraviolett

59) L. und E. Bloch, J. de Phys. [5] **4**, 622 (1914); C. r. **158**, 784 (1914).
60) T. Takamine, Sh. Nitta, Mem. Kyoto Univ. **2**, 117 (1917).
61) J. C. McLennan, D. S. Ainslie, D. S. Fuller, Proc. Roy. Soc. [A] **95**, 316, (1919).
62) L. und E. Bloch, C. r. **172**, 803 (1921); J. de phys. Radium [6] **2**, 229 (1921).
63) R. J. Lang, Phil. Trans. [A] **224**, 371 (1924).
64) L. und E. Bloch, J. de phys. Radium [6] **6**, 105 (1925).
65) H. T. Gilroy, Phys. Rev. [2] **38**, 2217 (1931).

2. Feinstruktur

66) L. Janicki, Ann. Phys. [4] **29**, 833 (1909).
67) Ch. Wali-Mohammad, Astrophys. J. **39**, 185 (1914).

3. Intensitäten

Kayser, Konen, Nr. 9.
King, Nr. 25, 26.
Lockyer, Nr. 13.
Merrill, Nr. 15.
68) L. S. Ornstein, T. Bouma, Phys. Rev. [2] **36**, 679 (1930).

4. Zeemaneffekt, Starkeffekt

69) S. Rybár, Phys. Z. **12**, 889 (1911).
70) J. M. Graftdijk, Arch. néerl. IIIA, **2**, 192 (1912).
Findlay, Nr. 57.
71) I. A. Anderson, Phys. Rev. [2] **14**, 270 (1919).
72) T. Takamine, Astrophys. J. **50**, 23 (1919).
73) M. Kimura, G. Nakamura, Jap. J. of Phys. **2**, 61 (1923).
74) M. Nagaoka, Y. Sugiura, Jap. J. of Phys. **3**, 45 (1924).

C. Analytische Anwendung

1. Flamme

75) A. de Gramont, C. r. **157**, 1364 (1913).
76) H. Lundegårdh, „Die quantitative Spektralanalyse der Elemente", Jena 1929.

2. Bogen

77) D. M. Smith, „Visual lines for spectrum analysis", London 1928.
78) R. Mannkopff, Cl. Peters, Z. Phys. **70**, 444 (1931).

3. Funke

79) W. N. Hartley, J. chem. Soc. **41**, 90 (1884); Phil. Trans. **175**, 49, 325 (1884).
80) J. H. Pollock, Proc. Phil. Soc. Dublin [2] **11**, 189 (1907).

81) J. H. Pollock, A. G. C. Leonard, Proc. Phil. Soc. Dublin [2] **11**, 217 (1907); Astrophys. J. **26**, 349 (1907).
82) J. H. Pollock, Proc. Roy. Soc. Dublin [2] **13**, 253 (1912).
83) W. N. Hartley, H. W. Moß, Proc. Roy. Soc. [A] **87**, 38 (1912).
84) A. de Gramont, C. r. **155**, 276 (1912).
85) A. de Gramont, C. r. **171**, 1106 (1920).
86) A. de Gramont, Rév. de Métallurgie **19**, 90 (1922).
87) F. Lecoq de Boisbaudran, A. de Gramont, „Analyse spectrale appliquée", Paris 1923.
88) F. Twyman, „Wavelength tables for spectrum analysis", London 1923.
89) T. Negresco, C. r. **185**, 453 (1927); J. Chim. phys. **25**, 343 (1928).
90) K. Kellermann, O. Schließmann, Metallbörse **17**, 1069, 1125 (1928).
91) E. Bayle, L. Amy, Bull. Soc. chim. [4] **43**, 604, 615 (1928).
92) F. Löwe, „Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente". Dresden u. Leipzig 1928.
Lundegårdh, Nr. 76.
93) W. Gerlach, E. Schweitzer, „Die chemische Emissions-Spektralanalyse", Leipzig 1930.
94) W. Kraemer, Z. Elektrochem. **37**, 862 (1931).

D. Theoretische Ordnung und Deutung des Spektrums

1. Das Ion Co^{4+}, Spektrum Co V

Gilroy, Nr. 65.

2. Das Ion Co^{+}, Spektrum Co II

Laporte, Nr. 98.
Russell, Nr. 99, 100.
Meggers, Nr. 56.
Findlay, Nr. 57.

3. Das Atom Co, Spektrum Co I

95) F. M. Walters, J. Washington Acad. **14**, 40 (1924).
96) M. A. Catalán, K. Bechert, Z. Phys. **32**, 336 (1925); An. Soc. Esp. Fis. Chim. **23**, 304 (1925).
97) M. A. Catalán, Ber. Akad. München **1925**, 15; An. Soc. Espan. Fis. Chim. **23**, 395 (1925).
98) O. Laporte, Z. Phys. **39**, 123 (1926).
99) H. N. Russell, Astrophys. J. **66**, 184 (1927).
100) H. N. Russell, Astrophys. J. **66**, 233 (1927).
Meggers, Walters, Nr. 34.
101) M. A. Catalán, Z. Phys. **47**, 89 (1928); An. Soc. Espan. Fis. Chim. **25**, 518 (1927).
102) L. R. Davidson, F. J. M. Stratton, Monthly Not. R. A. S. **87**, 739 (1927).
103) N. K. Sur, Phil. Mag. [7] **4**, 36 (1927).
104) M. A. Catalán, An. Soc. Esp. Fis. Chim. **27**, 832 (1929).
105) M. A. Catalán, An. Soc. Esp. Fis. Chim. **28**, 83 (1930).

4. Ionisierungsspannungen

Russell, Nr. 100.
Findlay, Nr. 57.
106) E. Rabinowitsch, E. Thilo, Z. phys. Chem. [B] **6**, 284 (1930).
107) E. Thilo, „Über die Valenz der Metalle Fe, Co, Ni, Cu." Ahrens' Sammlung physikal.-chem. u. techn. Vorträge, N. F. Heft 13. Stuttgart 1932.

Das Röntgenspektrum

1. Die K- und L-Serie

Moseley, Nr. 3.
108) M. Siegbahn, W. Stenström, Phys. Z. **17**, 48, 318 (1916).
109) M. Siegbahn, Phil. Mag. [6] **37**, 601 (1919); Ann. Phys. [4] **59**, 56 (1919).
110) W. Duane, Kang-Fuh-Hu, Phys. Rev. [2] **14**, 516 (1919).
111) N. Stensson, Z. Phys. **3**, 60 (1920).
112) E. Hjalmar, Z. Phys. **1**, 439 (1921).

113) V. Dolejšek, C. r. **174**, 441 (1922).
114) M. Siegbahn, Bericht über die letzte Entwicklung der Röntgenspektroskopie. Jb. Radioakt. **18**, 240 (1921).
115) M. Siegbahn, V. Dolejšek, Z. Phys. **10**, 159 (1922).
116) K. Lang, Ann. Phys. [4] **75**, 489 (1924).
117) M. Levi, Trans. R. S. of Canada [3] **18** III, 159 (1924).
118) M. Siegbahn, B. B. Ray, Ark. Mat. Astr. Fys. **18**, Nr. 19 (1924).
119) M. Siegbahn, R. Thoräus, Ark. Mat. Astr. Fys. **48**, Nr. 24 (1924).
120) R. Thoräus, Phil. Mag. [7] **1**, 312 (1926); **2**, 1007 (1926).
121) G. Ortner, Anzeig. Akad. Wien **1927**, 83.
122) F. de Boer, Arch. néerl. [3 A] **10**, 101 (1927).
123) N. Seljakeow, A. Krasnikow, T. Stellezky, Z. Phys. **45**, 548 (1927).
124) G. Eriksson, Z. Phys. **48**, 360 (1928).
125) V. Dolejšek, H. Filčakova, Nature **123**, 412 (1929).
126) C. E. Howe, Phys. Rev. [2] **33**, 1088 (1929).
127) V. Dolejšek, K. Pestrecoy, C. r. **188**, 164 (1929).
128) G. Kellström, Fysisk Tidskr. **27**, 145 (1929); Z. Phys. **58**, 511 (1929).
129) H. Th. Meyer, Wiss. Veröff. Siemenskonz. **7**, 108 (1929).
130) H. Beuthe, Z. Phys. **60**, 603 (1930).
131) C. E. Howe, Phys. Rev. [2] **35**, 717 (1930).
132) A. Karlsson, Ark. Mat. Astr. Fys. **22**, Nr. 9 (1930).
133) Ben Kievit Jr, G. A. Lindsay, Phys. Rev. [2] **35**, 292 (1930); **36**, 648 (1930).
134) S. Kawata, Mem. Coll. Kyoto [A] **13**, 383 (1930).
135) T. Valašek, Phys. Rev. [2] **36**, 1523 (1930).
136) M. Sawada, Mem. Coll. Kyoto. **14**, 229 (1931).
137) M. A. Valouch, Coll. Trav. Chim. Tchéchosl. **3**, 205 (1931).
138) Åse; nach Siegbahn, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen", 2. Aufl. S. 265.
138a) R. de L. Kronig, Z. Phys. **70**, 317 (1931).

2. Die M-Serie; photoelektrische Messungen

139) M. Levi, Trans. Roy. Soc. Canada [3] 18/III, 159 (1924).
140) Ch. Thomas, Phys. Rev. [2] **26**, 739 (1925).
141) U. Andrewes, A. C. Davies, F. Horton, Proc. Roy. Soc. [A] **110**, 64 (1926).
142) A. C. Davies, F. Horton, Phil. Mag. [7] **2**, 1253 (1926).
143) U. Andrewes, A. C. Davies, F. Horton, Proc. Roy. Soc. [A] **117**, 649 (1928).
144) O. W. Richardson, F. C. Chalklin, Proc. Roy. Soc. [A] **121**, 218 (1928).
145) B. B. Ray, R. C. Mazumdar, Z. Phys. **53**, 646 (1929).
146) O. W. Richardson, S. R. Rao, Proc. Roy. Soc. [A] **128**, 16 (1930).
147) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. [A] **128**, 63 (1930).

Magnetismus des Co-Atoms und seiner Ionen

Zusammenfassende Darstellung

146) C. J. Gorter, „Paramagnetische Eigenschaften von Salzen", Diss. Leyden 1932.
146a) J. H. van Vleck, „The theory of electric and magnetic susceptibilities". Oxford 1932.

A. Theoretisches über Paramagnetismus

1. Freie Ionen

147) F. Hund, Z. Phys. **33**, 855 (1925).
148) O. Laporte, A. Sommerfeld, Z. Phys. **40**, 333 (1926).
149) D. M. Bose, Z. Phys. **43**, 864 (1927).
150) O. Laporte, Z. Phys. **47**, 761 (1928).
151) J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **31**, 587 (1928).
152) A. Frank, J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **34**, 1454 (1929).

2. Ionen in Lösung und im Kristall

Bose, Nr. 149.
153) E. C. Stoner, Phil. Mag. [7] **8**, 250 (1925).
154) W. J. de Haas, J. C. Gorter, Proc. Amsterdam Acad. **33**, 1101 (1930); Leyden Comm. Nr. 210d.
Pauling, Nr. 164.

155) J. C. Gorter, Physica **11**, 171 (1931).
156) J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **37**, 467 (1931).
157) J. H. van Vleck, Phys. Rev. [2] **41**, 208 (1932).

3. Komplexe

158) L. Welo, O. Baudisch, Nature **116**, 606 (1925).
159) D. M. Bose, Z. Phys. **35**, 219 (1926).
160) L. C. Jackson, Phil. Mag. [7] **2**, 86 (1926); **4**, 1070 (1927).
161) H. Leßheim, J. Meyer, R. Samuel, Z. Phys. **43**, 199 (1927); Z. anorg. Chem. **165**, 253 (1927).
162) B. Cabrera, Ann. Soc. Esp. Fis. Chim. **27**, 73 (1929).
163) D. M. Bose, Z. Phys. **65**, 677 (1930).
164) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 (1931).
165) W. Klemm, H. Jacobi, W. Tilk, Z. anorg. Chem. **201**, 1 (1931).
166) W. Klemm, W. Schüth, Z. anorg. Chem. **203**, 104 (1931).
167) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **54**, 988 (1932).

B. Magnetische Eigenschaften des Co-Atoms und seiner Ionen

1. Magnetismus des Co-Atoms

168) H. Vatter, Z. Phys. **73**, 260 (1932).
Rybár, Nr. 69.
Graftdijk, Nr. 70.

2. Magnetismus des Co^{+}-Ions

Findlay, Nr. 57.

3. Magnetismus des Co^{2+}-Ions

169) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Phys. **126**, 1 (1865).
170) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Phys. **135**, 177 (1868).
171) G. Quincke, Wied. Ann. Phys. **24**, 347 (1885).
172) P. Pleßner, Wied. Ann. Phys. **39**, 336 (1890).
173) G. Jäger, St. Meyer, Ber. Akad. Wien **106**, IIa, 594 (1897); Wied. Ann. Phys. **63**, 83 (1897).
174) G. Jäger, St. Meyer, Ber. Akad. Wien **107**, IIa, 5 (1898).
175) O. Liebknecht, A. P. Wills, Ann. Phys. [4] **1**, 178 (1900).
176) G. Meslin, Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 145 (1906).
177) W. Finke, Ann. Phys. [4] **31**, 149 (1910).
Feytis, Nr. 204.
178) T. Ischiwara, Sci. Rep. Tohôku Univ. **3**, 303 (1914).
179) K. Honda, T. Ischiwara, Sci. Rep. Tohôku Univ. **4**, 215 (1915).
180) A. Quartaroli, Gazz. chim. **46**. I., 371 (1916); **48**, I, 79 (1918).
181) B. Cabrera, Jimeno, Marquina, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **14**, 357 (1916).
182) A. Trümpler, Diss. Zürich 1917. Tab. Ann. V (1922) 798.
183) E. Wilson, Proc. Roy. Soc. [A] **98**, 274 (1921); nach „International Critical Tables", Bd. VI, 358.
184) L. Brant, Phys. Rev. [2] **17**, 678 (1921).
185) G. Foëx, Ann. de Phys. [9] **16**, 174 (1921).
186) G. Falckenberg, Z. Phys. **5**, 70 (1921).
187) Ph. Théodoridès, J. de Phys. [6] **3**, 1 (1922),; Arch. Sci. phys. nat. Genève (5) **3**, 1, 137 (1921).
188) A. Chatillon, C. r. **176**, 1608 (1923).
189) L. C. Jackson, H. Kamerlingh-Onnes, Proc. Roy. Soc. [A] **102**, 680 (1923).
190) L. C. Jackson, Phil. Trans. [A] **224**, 1 (1923).
191) L. C. Jackson, H. Kamerlingh-Onnes, Proc. Roy. Soc. [A] **104**, 671 (1924); Leyden Comm. Nr. 168b.
192) H. R. Woltjer, Versl. Kon. Akad. Amsterd. **34**, 494 (1925); Proc. Amsterd. Acad. **28**, 536 (1925); Leyden Comm. Nr. 173b.
193) H. R. Woltjer, H. Kamerlingh-Onnes, Versl. Kon. Akad. Amsterd. **34**, 502 (1925); Proc. Amst. Acad. **28**, 544 (1925); Leyden Comm. Nr. 173c.
194) A. Serres, C. r. **181**, 714 (1925).
195) A. Chatillon, C. r. **181**, 778 (1925).

196) A. Chatillon, C. r. **182**, 765 (1926).
197) A. Chatillon, J. de Phys. Radium [6] **7**, 91 (1926).
198) L. C. Jackson, Phil. Trans. [A] **226**, 107 (1926).
199) A. Chatillon, J. de Phys. Radium [6] **8**, 94 (1927).
200) J. J. Rabi, Phys. Rev. [2] **29**, 173 (1927).
201) S. Veil, C. r. **184**, 1171 (1927); **186**, 80 (1928).
202) A. Chatillon, Ann. de Phys. [10] **9**, 187 (1928).
203) W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. [A] **133**, 179 (1931).

4. Magnetismus des Co^{3+}-Ions:

Wilson, Nr. 183.

5. Magnetismus der Co-Komplexe:

204) L. Feytis, C. r. **152**, 708 (1911).
205) E. Rosenbohm, Z. phys. Chem. **93**, 693 (1919).
206) L. A. Welo, Phil. Mag. [7] **6**, 481 (1928).
207) P. Ray, H. Bhâr, J. Indian Chem. Soc. **5**, 457 (1928).
208) P. Weiss, Verh. Dt. Phys. Ges. **13**, 718 (1911).
209) O. Bloch, Arch. sci. phys. nat. Genève [4], **33**, 293 (1912); Ann. Chim. Phys. (8) **26**, 5 (1912).

6. Magnetismus des metallischen Kobalts

210) S. Kâya, Sci. Rep. Tohôku Univ. **17**, 7 (1928).
211) P. Weiss, R. Forrer, C. r. **189**, 663 (1929).
212) P. Weiss, R. Forrer, Proc. Roy. Soc. London **42**, 413 (1930).
213) P. Woodbridge Constant, Phys. Rev. [2] **36**, 1654 (1930).
214) A. Wolff, Z. Phys. **70**, 519 (1931).

Größe des Co-Atoms und seiner Ionen

1. Co-Atom

215) W. L. Bragg, Phil. Mag. [6] **40**, 181 (1920).
216) A. W. Hull, Phys. Rev. [2] **10**, 661 (1917); J. Franklin Inst. **193**, 200 (1922).
217) N. Alsén, Geol. Fören. Stockh. Förh. **47**, 19 (1925).
218) V. M. Goldschmidt, „Geochem. Verteilungsgesetze", Skrift. Norsk Vidensk. Akad. Oslo Heft VII, S. 22 und 25 (1926); VIII, S. 38 und 145 (1926).
219) W. F. de Jong, H. W. F. Willems, Physica **7**, 75 (1927).
220) J. K. Morse, Proc. Nat. Acad. U.S.A. **13**, 227 (1927).
221) V. M. Goldschmidt, Z. physikal. Chemie **133**, 397 (1928).
222) V. M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 252 (1929).

2. Co^{2+}-Ion

223) V. M. Goldschmidt, „Geochemische Verteilungsgesetze", Skrift. Norsk. Vidensk. Akad. Oslo Heft VII, S. 24 (1926).
224) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **49**, 765 (1927).
225) A. Ferrari, G. Giorgi, Atti R. Acad. Linc. Rend. [6] **9**, 1134 (1929).
226) A. Ferrari, F. Giorgi, Atti R. Accad. Linc. Rend. [6] **10**, 522 (1929).

3. Co^{2+}-Ion in Lösung

227) A. Heydweiller, Ann. Phys. [4] **42**, 1275 (1913).
228) P. Walden, Z. anorg. Chem. **113**, 125 (1920).

Kobaltmetall

Geschichte und Vorkommen

A. Kurtenacker-Brünn

Geschichtliches: Blaue altägyptische Gläser und künstliche babylonisch-assyrische Lasursteine enthalten Kobalt, es ist aber nicht sichergestellt, ob es sich um zufällige Beimengungen oder um bewußte Anwendung des Kobalts als Färbemittel handelt (vgl. z. B. Neumann[1353]), Duboin[1052]), wo auch die weitere Literatur über diesen Gegenstand angegeben ist). Die Blaufärbung der antiken, alexandrinischen, römischen und byzantinischen Glasflüsse ist wahrscheinlich fast immer auf Kupfer und nicht auf Kobalt zurückzuführen (Neumann[1213])). Die schöne blaue Farbe des alten chinesischen Porzellans ist durch Zwischenoxyde des Eisens erzeugt (vgl. dieses Handbuch IV/3, 2, B 389).

Der Name Kobalt findet sich zuerst in Schriften aus dem 14. bis 15. Jahrhundert. Die Bergleute bezeichneten mit Kobalt oder Kobold (in älterer Schreibweise Kobelt, Kobolt, Cobel, Cobelt) Erze, die durch ihr schönes Aussehen einen Gehalt an wertvollem Metall vortäuschten; es waren dies nicht immer Kobalterze im heutigen Sinne. Die Herstellung des Zaffer (Safflor) aus den Kobalterzen zum Blaufärben des Glases scheint im 15. Jahrhundert entdeckt (oder wiederentdeckt?) worden zu sein. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts stellte der Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge eine blaue Kobaltfarbe für Töpfer her.

Man schrieb die färbende Eigenschaft der „Smalte" (s. S. 400) lange Zeit nicht dem heute mit Kobalt bezeichnetem Metalle zu, sondern dem Wismut, weil die Smalte aus den sächsischen, stark wismuthaltigen Kobalterzen gewonnen wurde. Erst der schwedische Chemiker Brandt wies in einer der Akademie Upsala im Jahre 1735 vorgelegten Abhandlung nach, daß die färbende Kraft einem besonderen Metall zukomme, das er auch in freiem Zustande herzustellen vermochte. Seine Angaben wurden zunächst angezweifelt und fanden erst allgemeine Anerkennung, als sie von Bergmann (1780) und in der Folge von vielen anderen Chemikern bestätigt wurden. (Näheres vgl. Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. IV, S. 150ff., F. Neumann, Die Metalle, **1904**, 346, Gmelins Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl., System-Nr. 58, S. A 1.

Vorkommen

Verteilung auf der Erde

Nach der hauptsächlich von V. M. Goldschmidt[1078, 1125, 1523, 1645]) entwickelten Lehre von der geochemischen Verteilung der chemischen Elemente gingen Kobalt und Nickel bei der Abkühlung der Erde zum größten Teil in den aus Metall bestehenden Erdkern über. Der durchschnittliche Gehalt der Eisenmeteorite an Kobalt, der dem Gehalt des Erdkerns an diesem Metall nahekommen dürfte, beträgt nach Niggli[1447]) $5{,}8 \cdot 10^{-3}$, nach I. u. W. Noddack[1646]) $5{,}47 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsteile. Im Sulfidanteil des Erdballs sind nur 1—4% der ange-

Literatur S. 508.

gebenen Menge vorhanden, noch geringer ist der Kobaltgehalt der uns zugänglichen Erdrinde. Auf Grund umfassender statistischer Arbeiten schätzen Clarke, Washington[1175]) und Berg[1354, 1524]) die Häufigkeit des Kobalts in der Erdrinde zu etwa $1—1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Gewichtsteilen (0,001—0,0018%). Das Kobalt findet sich also in den äußeren Teilen der Lithosphäre etwa in 10mal geringerer Menge vor als das Nickel und in 2—3000mal geringerer Menge als Eisen. Von der gesamten Erdmasse bestehen nach Washington $2{,}3 \cdot 10^{-3}$, nach Niggli $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Teile aus Kobalt. Von I. und W. Noddack wird die Massenhäufigkeit des Kobalts in den vier inneren Planeten unseres Sonnensystemes auf $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ geschätzt. Weitere Betrachtungen über die Häufigkeitszahlen der chemischen Elemente, darunter des Kobalts vgl. Tammann[1126]), Sonder[1647]) (bei diesem findet sich auch eine Zusammenstellung der neueren Literatur über diesen Gegenstand) und Saslawski[1813]).

Aus den Silikatgesteinen der Erdrinde gelangt das Kobalt in den Ackerboden.

Bertrand und Mokragnatz[1079, 1176]), welche eine große Zahl von Ackererden verschiedener Herkunft untersuchten, fanden als größte Menge 11,7 mg, als kleinste Menge 0,3 mg Co in 1 kg Ackererde. Der Nickelgehalt der Böden beträgt das doppelte bis 8fache des Kobaltgehaltes. (Vgl. auch McHargue[1214])). Auch in einigen Mineralwässern, z. B. in dem von Neyrac (vgl. Mazade[69]), Henry[77])) und von Roncegno (Nasini, Levi, Ageno[739])) wurde Kobalt nachgewiesen.

Aus dem Boden kommt das Kobalt in Pflanzen- und Tierkörper. Es findet sich demnach in der Asche der meisten Pflanzen und Tiere (vgl. Bertrand und Mokragnatz[1080, 1215, 1732]), Vernadsky[1081]), McHargue[1214]), Fox, Ramage[1730]), Bishop, Lawrenz[1890])), ebenso in sämtlichen Nahrungsmitteln und wahrscheinlich auch in den menschlichen Ausscheidungen (Berg[1216])). Über den verschiedenen Gehalt der Pflanzen an Kobalt (und Nickel) vgl. Bertrand, Mokragnatz[1648, 1732]). Über die Verteilung des Kobalts in den Organen des tierischen und menschlichen Körpers ist S. 195 einiges gesagt.

Kobaltmineralien

Gediegenes Kobalt enthalten die Eisenmeteorite und terrestrisches Eisen. Die Eisenmeteorite besitzen, wie vorstehend angegeben, einen durchschnittlichen Gehalt von 0,5—0,6% Co. Es gibt aber auch Meteorite mit 2,5% Co, andere wieder sind nahezu kobaltfrei. Zahlreiche Analysen von Eisenmeteoriten sind in Doelter-Leitmeiers Handbuch der Mineralchemie, Bd. III/2, S. 574 bis 608 zusammengestellt. Das terrestrische (tellurische) Eisen und seine nickelreichen Varietäten (Nickeleisen, Awarnit, Josephinit usw.) enthalten meist kleine Beimengungen an Kobalt. In einem neuseeländischen Nickeleisen mit 67,6% Ni wurden aber 6,7% Co beobachtet (vgl. Jamieson[654])).

In gebundener Form findet sich das Kobalt in vielen Mineralien, so in Blei-, Kupfer-, Eisenerzen usw. vor, insbesondere ist es aber ein ständiger Begleiter des Nickels in den Nickelmineralien. Von Nickelmineralien enthalten z. B. Rotnickelkies, NiAs, 0,6—8,9% Co neben 30,3—47,9% Ni, Breithauptit, NiSb, 0,3—1,1% Co neben 27,0—32,9% Ni, Chloanthit (Weißnickelkies), $(Ni, Co)As_2$, Spuren bis 8 und mehr % Co neben 8—29,5% Ni (vgl. auch unten bei Speiskobalt), Gersdorffit (Arsennickelglanz), NiAsS, Spuren bis 14% Co neben 26—41% Ni, Ullmanit, NiSbS, bis 1,1% Co, Garnierit, $(Ni, Mg)SiO_3 \cdot x\, H_2O$, 0,25% CoO neben 9% NiO usw.

Literatur S. 508.

Eigentliche Kobaltmineralien sind verhältnismäßig selten. Sie enthalten neben Kobalt fast immer auch Nickel. Nur einige westaustralische Erzvorkommen sind praktisch nickelfrei (Barclay[1082])). Von Kobaltmineralien sind zu nennen:

Arsenide (vgl. auch „Kobaltarsenide", S. 564).

Speiskobalt (Smaltin), $(Co, Ni)As_2$. Die Zusammensetzung schwankt sehr stark. Der Kobaltgehalt kann von etwa 8 bis zu 24% betragen, außerdem sind stets Ni und Fe (1—17%) vorhanden. Die nickelreichen Varietäten heißen Chloanthit (vgl. oben). Der Speiskobalt kristallisiert regulär, ist metallglänzend, zinnweiß, oft bunt oder grau angelaufen, Strich grauschwarz, Härte 5—6, Dichte 5,7—6,8. Kommt auch derb oder eingesprengt in schaligen, körnigen oder strahligen Aggregaten vor. Er ist das häufigste Kobaltmineral und findet sich im Erzgebirge, im Spessart und anderen Gegenden Deutschlands, ferner in Österreich, Ungarn, Chile, Colorado, Canada usw.

Kobaltglanz (Kobaltin), CoAsS, enthält 28—33% Co, Spuren bis 1,7% Ni, 2,6—7,8% Fe; es gibt aber auch Varietäten, mit 14,3% Fe oder 18,4% Bi. Der Kobaltglanz kristallisiert regulär, die Kristalle sind ziemlich vollkommen nach der Würfelfläche spaltbar, besitzen unebenen bis unvollkommen muscheligen Bruch, sind metallglänzend, silberweiß mit rötlichem Stich oder (wenn stärker eisenhaltig) stahlgrau mit violettem Stich. Strich grauschwarz, Härte 5—6, Dichte 6,1—6,4. Der Kobaltglanz ist ein wichtiges Kobalterz, er kommt aber nirgends in größeren derben Massen vor, sondern findet sich eingesprengt in körnigem Quarz, in quarzreichem Glimmerschiefer, auf Kalkspatgängen, auf Kupfererzlagerstätten in Deutschland (Siegen), Schweden (Södermanland, Nordmarken), Indien (Jaipur), Canada, Chile usw.

Glaukodot (Kobaltarsenkies, Danait), (Co, Fe)AsS, mit 4—19% Co, 0,8 bis 2,8% Ni, 16—33% Fe; tritt als Begleiter anderer Kobaltmineralien (Kobaltglanz), ferner als Begleiter von Kupferkies, Pyrit, Bleiglanz usw. auf. Rhombisch-bipyramidal, metallglänzend, grauweiß bis rötlichweiß, Strich schwarz, Härte 5, Dichte 5,96—6,6.

Den vorstehenden Mineralien ähnlich zusammengesetzt, aber von geringerer Bedeutung, sind Safflorit (Eisenkobaltkies), $(Co, Fe)As_2$, rhombisch-bipyramidal, ein typisches Gangmineral, Skutterudit (Tesseralkies), $CoAs_3$, dem Speiskobalt sehr ähnlich, von ihm nur durch den etwas größeren Arsengehalt unterschieden; ferner gehören hierher Badenit $(Co, Ni, Fe)_2(As, Bi)_3$, Ferrokobaltit (Stahlkobalt), x FeAsS · CoAsS, usw.

Sulfidische Kobaltmineralien sind Linnéit (Kobaltnickelkies), $(Co, Ni)_3S_4$, ein typisches Gangmineral, ferner Carrollit (Sychnodymit), $Cu(CoS_2)_2$; vgl. dazu „Kobaltsulfide", S. 571 ff.

Von *oxydischen Kobaltmineralien* ist vor allem zu nennen der

Asbolan (Kobaltmanganerz, schwarzer Erdkobalt), der ein wasserhaltiges Mangansuperoxyd (Psilomelan) ist, das Co-, Cu-, Fe-Verbindungen und andere Stoffe adsorbiert enthält. Die Zusammensetzung wechselt sehr. Das größte (neukaledonische) Vorkommen enthält 4—8% CoO, 0,6—2,8% NiO, 17—50% MnO. Amorphe, kolloide, traubige, nierige, derbe Massen oder schwarzes Pulver, Härte 1—2, Dichte 2,1—2,2. Das Mineral ist ein Zersetzungsprodukt von Kobalterzen, besonders von Speiskobalt, findet sich auf Erzgängen an verschiedenen Stellen in Deutschland, hauptsächlich aber im Serpentin in Neukaledonien, hier beträchtliche Lagerstätten bildend.

Literatur S. 508.

Heubachit, Transvaalit, Heterogenit, Winklerit sind amorphe Kobaltihydroxyde mit Beimengungen von Ni, As_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2 usw.

Bieberit (Kobaltvitriol) ist $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (vgl. S. 337), Sphärokobaltit (Kobaltspat) ist $CoCO_3$ (vgl. S. 382), Erythrin (Kobaltblüte) ist $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (vgl. S. 379).

Lagerstätten

Die für die technische Gewinnung des Kobalts wichtigsten Erzlagerstätten sind: 1. Der Katanga-Distrikt in Belgisch-Kongo, der in den letzten Jahren neben Kanada der größte Kobaltproduzent der Erde ist. Das Kobalt findet sich hier in Form von hydratischen Kobalt-Kupferoxyden, die sekundär aus Sulfiden entstanden sind. Die ausgebeuteten Erze enthalten 6—9% Co und etwa die gleiche Menge Kupfer.

2. Die Ontario-Lager in Kanada sind die größten Kobaltlager der Welt. Die kanadischen Erze bestehen aus Speiskobalt, Glanzkobalt, Glaukodot, Safflorit in Gesellschaft mit verschiedenen Nickel- und Kupfermineralien, gediegenem Silber und Wismut, sowie kalzitischer oder quarzitischer Gangart. Die Erze enthalten etwa 9% Co, 6% Ni, 10% Ag, 39% As. Der Hauptwert der Erze beruht auf ihrem hohen Silbergehalt. Sie werden daher in erster Linie auf Silber und dann erst auf Kobalt und die anderen Metalle verarbeitet.

3. Die Lager von Queensland (Australien), die aus sehr reinem, mitunter nickelfreiem Glanzkobalt und aus Kobaltblüte bestehen, werden in den letzten Jahren trotz der Konkurrenz der Ontario- und Katanga-Erze mit Erfolg ausgebeutet.

4. Die Lager von Neu-Kaledonien und Neu-Süd-Wales enthalten das Kobalt in Form von Asbolan. Neu-Kaledonien deckte vor der Auffindung der kanadischen Erze im Jahre 1903 den Hauptteil des Weltbedarfes an Kobalt. Heute ist die Erzeugung sowohl in Neu-Kaledonien wie in Neu-Süd-Wales stillgelegt.

Kobaltproduktion

Bis etwa zum Jahre 1860 wurde der Weltbedarf an Kobalt hauptsächlich durch die Erzvorkommen in Österreich (Speiskobalt und Co-haltige Nickelerze) mit einer Jahresproduktion von etwa 138 Tonnen im Jahre 1856 gedeckt. Später waren vorwiegend Deutschland, Norwegen, Schweden, Neu-Kaledonien an der Kobalterzförderung beteiligt, bis mit der Entdeckung der großen Kobalterzvorkommen in Kanada im Jahre 1903 der Hauptteil der Kobalterzeugung auf dieses Land überging. Im Jahre 1922 wurden nach Drury[1127]) Kobalterze mit einem Gehalt von 225 Tonnen Kobalt in Kanada gefördert. In den letzten Jahren ist Katanga als neue Fundstelle hinzugekommen. Gegenwärtig teilen sich Kanada und Katanga fast in die ganze Weltproduktion. Im Jahre 1929 wurden etwa 386 Tonnen Kobalt in Kanada und etwa 650 Tonnen in Katanga gefördert, außerdem eine kleinere Menge in Queensland[1753]).

Von der Welterzeugung, die im Jahre 1922 etwa 406 Tonnen betrug, entfielen 178 Tonnen auf Kobaltmetall, 203 Tonnen auf Kobaltoxyde und 25 Tonnen auf Kobaltsalze (Drury[1127])).

Weiteres eingehendes statistisches Material vgl. in Gmelins Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl., Syst.-Nr. 58, S. A 51, sowie Krusch[1948 a]): Deutschland und der Kobaltmarkt.

Literatur S. 508.

Technische Gewinnung des Kobalts

Wie oben angeführt, wird die Kobalterzförderung heute hauptsächlich an drei Stellen der Erde betrieben, nämlich in Kanada, Katanga und Queensland. Die Erze von Kanada und Queensland sind arsenidisch, die ersten stark silberhaltig, die von Katanga sind oxydisch und enthalten neben Kobalt hauptsächlich Kupfer und Eisen. Außer den Kobalterzen selbst sind gewisse Zwischen- und Abfallprodukte der Verhüttung von Nickel-, Kupfer-, Wismut- und Bleierzen für die Kobaltgewinnung begehrt. Das in den Erzen enthaltene Kobalt sammelt sich nämlich bei der Verhüttung in den Krätzen, Schlacken, besonders aber in den Speisen an, die im wesentlichen aus den Arseniden der Metalle bestehen.

Die für die Kobaltgewinnung vorwiegend in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien sind demnach entweder arsenidische oder oxydische Erze oder die arsenidischen Speisen. Die Trennung des Kobalts von den Begleitstoffen gelingt in keinem Falle auf rein hüttenmännischem „trockenem“ Wege, vielmehr muß sich an die trockene Vorbehandlung eine rein chemische Scheidung auf „nassem“ Wege anschließen. Die Scheidung auf nassem Wege zerfällt wieder in Operationen, die die gemeinsame Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Metallen bezwecken und in Verfahren zur Trennung des Kobalts vom Nickel. Das Wesentliche der einzelnen Arbeitsgänge soll nachstehend kurz geschildert werden. Ausführliche Darstellungen findet man u. a. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 6. Band, S. 570 ff. (1930), in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 58, S. A 53ff. (1931), sowie in den Veröffentlichungen von Barth[1010]), Schmitz-Dumont[1448]), Drury[1127]), Gant[1217]), bei diesem auch eine amüsante Schilderung der Entdeckung des Hypochloritverfahrens durch Benson und Askin im Jahre 1834.

Trockene Behandlung: Der Hauptzweck dieser Behandlung ist eine Anreicherung des Nickels und Kobalts. Das geschieht bei arsenidischem Ausgangsmaterial (Erzen oder Speisen) durch wiederholtes oxydierendes Rösten und darauffolgendes reduzierendes Verschmelzen auf Speise. Beim Abrösten entweicht ein Teil des Arsens als As_2O_3. Eine vollständige Verflüchtigung des Arsens gelingt nicht, weil sich während des Röstens glühbeständiges As_2O_5 oder arsensaure Salze bilden. Diese werden beim folgenden reduzierenden Schmelzen wieder in As_2O_3 rückverwandelt, beim neuerlichen Rösten entweicht daher wieder Arsen usw. Ein gewisser Rest an Arsen muß erhalten bleiben, damit sich beim Verschmelzen eine neue Speise bilden kann. Ist nämlich zu wenig Arsen vorhanden, so gehen Kobalt und Nickel in die Schlacke über und sind dann für die Gewinnung verloren. Mit dem Arsen verflüchtigen sich auch Antimon und Schwefel. Die schließlich erhaltene konzentrierte Speise wird möglichst vollständig abgeröstet, evtl. wird der verbliebene Arsenrest durch alkalisch-oxydierendes Schmelzen in Alkaliarsenat verwandelt, das sich durch Auslaugen mit Wasser von den Oxyden der Schwermetalle trennen läßt. Der Rückstand besteht nun im wesentlichen aus den Oxyden (und etwa verbliebenen Arseniden) von Co, Ni, Fe, Bi, Cu, zu denen bei den kanadischen Erzen noch eine gewisse Menge Silber kommt. Die weitere Verarbeitung des Rückstandes erfolgt auf nassem Wege.

An Stelle des Röstreduktionsprozesses wird auch die Behandlung der Erze mit Chlorgas empfohlen, wobei sich Arsen und Eisen als Chloride verflüchtigen. Nach Patenten von Wescott[1083]) und Metallurgical Development Corp.[1084]) werden die von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ durch Säurebehandlung befreiten Erze mit Chlorgas bei einer 600° nicht übersteigenden Temperatur behandelt, da bei höherer Temperatur Gefahr der Verflüchtigung der Chloride von Co, Ni und Ag

Literatur S. 508.

besteht. Wärmezufuhr ist nicht notwendig, weil die Reaktion exotherm verläuft. Meist muß das Chlor sogar mit indifferenten Gasen, z. B. mit dem bei dem Prozeß entstehenden $AsCl_3$ verdünnt werden. Die Trennung der Metalle in dem Chloridrückstand erfolgt wieder auf nassem Wege.

Die oxydischen Erze von Katanga werden zunächst einer schwach reduzierenden Behandlung mit geringem Kokszusatz unterworfen, wobei bei geeigneter Leitung des Prozesses sehr reines, fast kobaltfreies Schwarzkupfer gewonnen wird. Das Kobalt geht mit Eisen und dem Rest von Kupfer in die Schlacke über. Die Schlacke wird dann mit Zuschlägen von Kalk und Koks in einem elektrischen Ofen vollständig zu einer Fe-Co-Cu-Legierung reduziert, die in Schwefelsäure gelöst und wie unten angegeben weiter behandelt wird.

Nasse Behandlung: Die Rückstände von der Röstreduktion der arsenidischen Ausgangsmaterialien werden meist mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Salzsäure hat den Vorzug, daß man bei den folgenden Trennungsoperationen in neutralem oder alkalischem Medium mit Kalksalzen arbeiten kann, während in schwefelsauren Lösungen an Stelle der Kalkverbindungen, die Anlaß zu der sehr lästigen Gipsausscheidung geben würden, teure Natriumverbindungen angewendet werden müssen. Die Auflösung in Schwefelsäure hat aber wiederum den Vorteil, daß eine vollständige Abscheidung des Bleis als Sulfat und eine weitgehende Fällung des Arsens und Antimons in Form basischer Eisensalze erzielt wird. Nimmt man Schwefelsäure, so erfolgt der Auflösungsvorgang in zwei getrennten Operationen, nämlich zunächst in der Aufschließung der Oxyde mit der konzentrierten Säure und dann in der eigentlichen Lösung der entstandenen Sulfate in Wasser.

Aus der erhaltenen Metallsalzlösung können Silber und Kupfer durch Zementation oder durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. In Abwesenheit von Silber und Kupfer oder bei ganz kleinem Kupfergehalt vollführt man direkt eine Trennung des Eisens (Arsens, Antimons) von Kobalt und Nickel durch fraktionierte Fällung mit Alkalilauge oder Alkalikarbonat nach vorhergehender Oxydation von Ferroeisen mit Hypochlorit. An Stelle von Alkalihydroxyd, -karbonat und -hypochlorit können bei Vorliegen salzsaurer Metallsalzlösungen die billigeren Kalziumverbindungen angewendet werden.

Trennung des Kobalts vom Nickel. Diese wird meist durch Hypochlorit bewerkstelligt. Bei geeigneter Dosierung und evtl. wiederholter Umfällung wird auf diesem Wege reines, fast nickelfreies Kobalthydroxyd gewonnen. Statt fertiges Hypochlorit anzuwenden, leitet man nach Udy und Ralston[1053]) (vgl. auch Ralston[1128])) Chlorgas in der Kälte in die durch $CaCO_3$ neutral gehaltene Lösung der Metallsalze ein. Nach Guiterman[1129]) erhält man 98%iges Kobalt in einer Operation, indem man die schwefelsaure Co-Ni-Lösung stark konzentriert, Chlornatrium zugibt und dann unter Verwendung einer Graphitanode und einer Kupferkathode mit großer Stromdichte unter starkem Rühren elektrolysiert. Durch zeitweilige, genau dosierte Zugabe von Na_2CO_3 sorgt man für andauernde, ganz schwach saure Reaktion der Lösung. Das anodisch gebildete Hypochlorit bewirkt eine quantitative Abscheidung des Kobalts als Kobaltihydroxyd.

Weitere Abänderung des Hypochloritverfahrens vgl. Herrenschmidt[398]). Über die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Herstellung von nahezu nickelfreien Kobaltpräparaten für wissenschaftliche Zwecke siehe Kalmus[897]).

An Stelle der Hypochlorittrennung wird von der Harshaw, Fuller & Goodwin Co.[1267]), sowie von Smith[1449]) die Trennung mit PbO_2 (MnO_2 usw.)

Literatur S. 508.

empfohlen. Die Sulfatlösung der Metalle wird mit PbO_2 erhitzt, Nickel bleibt in Lösung, das Kobalt fällt als Hydroxyd aus, wird mit dem PbO_2 abfiltriert und durch Auslaugen des Rückstandes mit Schwefelsäure gewonnen.

Weitere Vorschläge gehen dahin, das Kobalt aus der Kobalt-Nickellösung als Kaliumkobaltinitrit, als Purpureokobaltchlorid usw. zu fällen. Ob diese Verfahren großtechnische Anwendung gefunden haben, ist nicht bekannt. Wegen der Benutzung zur Reindarstellung der Kobaltverbindungen für wissenschaftliche Zwecke vgl. unten.

Reindarstellung von Kobaltpräparaten

Auch die besten technischen Kobaltpräparate sind nicht rein. Sie enthalten Beimengungen von Si, Fe, As, S usw., außerdem sind sie stets nickelhaltig. Während sich die erstgenannten Verunreinigungen verhältnismäßig leicht entfernen lassen, ist die Herstellung vollkommen nickelfreier Kobaltpräparate schwierig. Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden haben sich nur wenige als brauchbar erwiesen. Nach einer kritischen Zusammenstellung von Sörensen[417]) gehören folgende Verfahren dazu: 1. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Nickel- und Kobaltoxalat fällt beim Verdunsten des Ammoniaks erst das Nickel- dann das Kobaltsalz aus (Laugier[2d])). Das Verfahren erfordert viel Zeit. 2. Kaliumnitrit fällt aus schwach saurer Lösung das Kobalt quantitativ als Kaliumkobaltnitrit, Nickel bleibt in Lösung (N. W. Fischer[54])). Das Verfahren liefert sehr reines Kobaltsalz, es ist aber wegen des großen Verbrauches an Kaliumnitrit unpraktisch. Wegen der Möglichkeit, das Nitrit zu regenerieren, vgl. die Patente der Gewerkschaft Sachtleben[1346d]). 3. Überschüssiges α-Nitroso-β-Naphthol fällt aus einer Kobalt-Nickellösung nur das Kobalt (Ilinsky, v. Knorre[287])). Das Verfahren ist für die analytische Trennung des Kobalts von Nickel sehr gut geeignet, für präparative Zwecke ist es wegen des großen Verbrauches an Nitroso-Naphthol zu teuer. 4. Eine Reihe von Trennungsmöglichkeiten läßt sich auf das verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickelsalze gegen Cyankalium begründen. So wird nach Liebig[38, 57b]) aus einer mit überschüssigem KCN versetzten Metallsalzlösung durch HgO oder durch Hypohalogenit nur das Nickel gefällt, während das Kobalt quantitativ in Lösung bleibt. Nach Guyard[225a]) ist CoS in kaltem verdünnten Cyankalium nicht löslich, während sich NiS darin löst. Die Verfahren konnten sich wegen der unangenehmen Eigenschaften des Cyankaliums in die präparative Chemie nicht einbürgern.

In der Praxis werden die sog. nickelfreien Kobaltpräparate fast ausschließlich nach dem Purpureokobaltchloridverfahren gewonnen. Eine Abänderung der Cyankaliumverfahren bildet das Dimethylglyoximverfahren von Feigl, Kapulitzas[1651]), das absolut reines Kobaltsalz liefert. Diese beiden Verfahren sind nachstehend näher beschrieben:

Purpureokobaltchloridverfahren: Das anscheinend von Claudet[62]) erstmalig angewendete Purpureokobaltchloridverfahren beruht darauf, daß Chloropentaminkobalt(3)-chlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ durch Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung gefällt wird, während gleichzeitig anwesendes Nickel in Lösung bleibt. Man versetzt die salzsaure Kobaltsalzlösung mit einem großen Überschuß an Ammoniak und Chlorammonium und leitet zur Überführung des zweiwertigen Kobalts in die dreiwertige Form Luft durch die Lösung oder fügt nach Richards und Baxter[484]) Brom zu. Nach dem Eindampfen zur Breikonsistenz und evtl. wiederholter Behandlung mit Ammoniak (zur Überführung etwa gebildeten Tetramminsalzes in die Pentamminverbindung) wird mit einem großen Überschuß an

Literatur S. 508.

konz. Salzsäure versetzt und das fast quantitativ abgeschiedene Purpureosalz abfiltriert. Zur vollständigen Reinigung von Nickel wird es in Ammoniak gelöst und nochmals mit Salzsäure ausgefällt. Das abgeschiedene Salz ist übrigens nicht ganz einheitliches Pentamminsalz, sondern enthält kleine, für den vorliegenden Zweck aber belanglose Beimengungen von Hexamin-Kobaltichlorid (Jörgensen, Sörensen[506])).

Um das Ammin in andere Kobaltverbindungen überzuführen, wird es nach Sörensen[417]) geglüht, der Rückstand wiederholt mit konz. Salpetersäure abgedampft und wieder geglüht. Es hinterbleibt ein von Ammoniak, Chlor und Nitrat freies Kobaltoxyd. Nach Cl. Winkler[434]) führt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure in ein Gemisch von $CoSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ über, aus welchem durch Elektrolyse leicht reines Kobalt gewonnen werden kann (vgl. auch Richards, Baxter[484])).

In den angeführten Abhandlungen von Winkler, Richards, Baxter und besonders von Sörensen findet man ausführliche Arbeitsvorschriften für die Durchführung des Purpureoverfahrens.

Für technische Zwecke ist das Purpureochloridverfahren zu teuer, doch soll es sich nach Morgan und Smith[1177]) zur Kobaltgewinnung aus den Erzen eignen, wenn man das Ammoniak wiedergewinnt. Die einzuhaltende Arbeitsweise ist im Original beschrieben.

Dimethylglyoximverfahren: Nach Feigl, Kapulitzas[1651]) ist auch in den reinsten nach vorstehender oder anderen Methoden hergestellten Kobaltsalzen spurenweise Nickel nachzuweisen. Zur Herstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 g des „nickelfreien“ Kobaltsalzes des Handels werden mit überschüssiger konz. Cyankaliumlösung versetzt und das zunächst entstandene Kobaltocyanid mit H_2O_2 zu Kobalticyanid oxydiert. Dann wird ein Überschuß von festem Dimethylglyoxim zugesetzt, hierauf in der Wärme 40%iges Formaldehyd. Dieses zerlegt den Nickel-Cyankomplex, und es fällt Nickeldimethylglyoxim aus. Das nickelfreie Filtrat wird zur Trockne verdampft, bis zum Verkohlen erhitzt und der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen. Die Lösung wird nach bekannten Methoden auf Kobalt oder seine Verbindungen weiterverarbeitet. Dubský und Dostál[1946]) haben das Verfahren mit Erfolg angewendet.

Darstellung von Kobaltmetall

A. Kurtenacker-Brünn

Für die Herstellung des Kobaltmetalls aus seinen Verbindungen kommen in Betracht: Die thermische Zersetzung gewisser Kobaltverbindungen, die Reduktion der Oxyde und Salze durch gasförmige oder feste Reduktionsmittel und schließlich das elektrolytische Verfahren. Von diesen Verfahren findet in der Technik nur die Reduktion der Oxyde mit Kohle (S. 89) Anwendung, doch sind auch die Kosten des Reduktionsverfahrens mit Kohlenoxyd (Generatorgas) (S. 89) so niedrig, daß das Verfahren technische Bedeutung erlangen kann. Wegen der Anwendbarkeit des elektrolytischen Verfahrens vgl. S. 90.

Chemische Verfahren

Thermische Zersetzung: Kobaltoxalat zerfällt beim Glühen unter Luftabschluß (in Wasserstoffatmosphäre) nach der Gleichung: $CoC_2O_4 = Co +$

Literatur S. 508.

$2\,CO_2$ (Berzelius[6]), Döbereiner[5]), Wolff[245]), Copaux[628])). Nach Schneider[97]) ist das erhaltene Kobaltmetall kohlenstoffhaltig.

Zur Gewinnung von fein verteiltem, reaktivem Kobalt erhitzt W. Biltz[1178]) kalt gefälltes und bei 120° getrocknetes, fein zerriebenes Kobaltoxalat im Wasserstoffstrom bei rasch steigender Temperatur. Die stürmische Gasentwicklung bei der Zersetzung des Oxalates trägt zur feinen Verteilung des Präparates bei.

Kobaltformiat kann in ähnlicher Weise wie das Oxalat zur Gewinnung des Metalles herangezogen werden (Schenck und Raub[1525])).

Kobalttetracarbonyl zerfällt bei höherer Temperatur (150°) in Kobaltmetall und Kohlenoxyd. Näheres vgl.S. 552.

Kobaltamalgam hinterläßt, auf eine Temperatur von 350° erhitzt, einen Rückstand von metallischem Kobalt. Das Amalgam kann durch Behandeln einer konz. $CoCl_2$-Lösung mit Natriumamalgam gewonnen werden, oder durch Elektrolyse der Kobaltsalzlösung an einer Quecksilberkathode (Moissan[246])).

Reduktion der Oxyde und Salze: Die Reduktion kann durch Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak, oder durch feste Reduktionsmittel (Kohle, Metalle) bewirkt werden. Man läßt die Reduktionsmittel gewöhnlich auf die festen Kobaltverbindungen einwirken. Doch lassen sich unter Umständen auch Kobaltsalzlösungen heranziehen. Aus diesen wird das Kobalt durch Zn, Cd, Al usw. gefällt, nach Ipatiew und Zrjagin[833]) auch durch Behandeln mit Wasserstoff bei höherer Temperatur und unter starkem Druck (vgl. S. 346). Über die Gewinnung von Kobaltmetall durch Behandeln ammoniakalischer Kobaltlösungen mit Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Wassergas unter geeignetem Druck und bei geeigneter Temperatur vgl. I. G. Farbenind.-A.-G.[1356]). Im folgenden soll nur die Wechselwirkung zwischen festen Kobaltverbindungen und den Reduktionsmitteln berücksichtigt werden.

Reduktion durch Wasserstoff: Kobaltsalze, deren negativer Bestandteil flüchtig ist, werden durch Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Metall reduziert. Wegen der sich einstellenden Gleichgewichte vgl. bei den einzelnen Salzen. So liefert die Reduktion von Kobaltchlorid im Wasserstoffstrom nach Péligot[43]) sehr reines Metall in metallglänzenden Blättchen. Roseokobaltchlorid kann in ähnlicher Weise in Metall übergeführt werden (Schneider[97]), Baumhauer[183])). Auch $CoBr_2$ gibt mit Wasserstoff Kobaltmetall (Richards, Baxter[520])). Weiteres bei den Einzelsalzen.

Das häufigst angewendete Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kobaltmetall sind seine Oxyde. Das Gleichgewicht $CoO + H_2 \rightleftarrows Co + H_2O$ ist S. 174, das Gleichgewicht $Co_3O_4 + H_2 \rightleftarrows 3\,CoO + H_2O$ S. 474 behandelt. Die Reduzierbarkeit der Kobaltoxyde, also die Temperatur des Beginnes der Reduktion und die Reduktionsgeschwindigkeit hängen sehr von der Art der Herstellung, der Feinheit der Verteilung, der thermischen Vorbehandlung der Oxyde usw. ab.

Die vielen in der Literatur enthaltenen Angaben über die Temperatur des Reduktionsbeginnes weichen mitunter sehr weit voneinander ab (vgl. hierzu ds. Hdb. IV, 3, 2, A 56). Nach Müller[178]) wird Kobaltioxyd bzw. dessen Hydrat (hergestellt aus $CoCO_3$ und Chlorkalklösung) durch Wasserstoff von 125° an zu Co_3O_4 reduziert, dessen weitere Reduktion zu CoO bei 197° einsetzt. Das CoO wird erst oberhalb 320° in das Metall übergeführt. Glaser[588]) fand, daß Co_2O_3 bei 182° beginnt reduziert zu werden, die weitere Reduktion des zunächst entstandenen Co_3O_4 zu CoO soll bei 207°, die Überführung in Metall bei 228° einsetzen. Von Gallo[1357]) werden die entsprechenden Temperaturen durchaus abweichend zu 85°, 90° und 118—120° angegeben. Nach Wöhler und Balz[1054])

beginnt die Reduktion von Co_3O_4 bei 350°. Weitere Angaben vgl. bei Wright und Luff[233]), Moissan[246]), Richards und Baxter[484]).

Über die Reduktionsgeschwindigkeit mögen folgende Angaben orientieren: Nach Gallo[1357]) erfordert die Herstellung von Kobaltmetall aus den Oxyden 4stündiges Erhitzen auf 400° oder 15 Minuten langes Erhitzen auf 700°. Kalmus[897]) untersuchte die Reduktionsbedingungen von Co_3O_4, das bei 750° entwässert war (Einwage 2,0—2,1 g Co_3O_4). Es zeigte sich, daß zwischen 500° und 700° 90% des Oxydes innerhalb 5 Minuten in Metall übergeführt werden, die restliche Reduktion erfolgt sehr langsam. Bei 1100° ist die Bildung des Metalles in 5 Minuten quantitativ. Shibata, Mori[1953]) erhitzten 0,04—0,18 g CoO (käufliches Präparat, oder durch Erhitzen von $Co(NO_3)_2$ oder $CoCO_3$ gewonnen) in H_2-Atmosphäre. Die Reduktion ist bei 522° in spätestens 1 Stunde, bei 921° in 10—20 Minuten beendet. Hüttig und Kassler[1652]) erhielten bei der Reduktion eines Kobaltoxydpräparates von der Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 2,85\ H_2O$ (Einwage: 1,687 g) während 5 Stunden (ohne 20′—30′ Anheizdauer) im Wasserstoffstrom (65 Blasen in der Minute) folgende Ergebnisse:

Temperatur:	250	300	350	400	500° C
Co-Gehalt d. Red.-Prod.:	77,52	84,25	91,82	99,34	99,86% Co.

Die Beschaffenheit des bei der Reduktion mit Wasserstoff erhaltenen Metalles hängt von der Reduktionstemperatur ab. Unterhalb 400—500° entsteht schwarzes, poriges, sehr leicht oxydables Metall, das beträchtliche Mengen Wasserstoff zurückhält (s. Pyrophores Kobalt S. 94 und Kobalthydrid, S. 547). Oberhalb dieser Temperatur wird hellgraues, gesintertes Metall gebildet. Je höher die Erzeugungstemperatur ist, desto geringer ist die Gefahr einer Rückoxydation des Metalles durch den Luftsauerstoff.

Reduktion durch Kohlenoxyd: Das Gleichgewicht $CoO + CO \rightleftarrows Co + CO_2$ ist S. 177 behandelt. Nach Versuchen von Kalmus[897]) erfolgt die Reduktion von Co_3O_4 (bei 750° entwässert) zu Kobalt bei Temperaturen über 600° sehr schnell. Zwischen 500 und 750° werden über 90% des Oxydes in 5 Minuten in Metall übergeführt, die weitere Reduktion erfolgt allmählich. Bei 900° ist die Reduktion in 5 Minuten quantitativ. Das Metall muß in CO-Atmosphäre abgekühlt werden; wird es an die Luft gebracht, so erfolgt Rückoxydation zu Co_3O_4, die mitunter sehr heftig ist. Läßt man CO auf Co_3O_4 bei Temperaturen zwischen 350 und 450° einwirken, so besitzt das entstandene Kobalt die Fähigkeit, CO sehr rasch unter Abscheidung von Kohlenstoff zu zersetzen, der sich auf dem Metall niederschlägt. (Vgl. Gleichgewicht $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ über Kobalt S. 182. Wegen des entsprechenden Verhaltens von Eisen und Nickel sei auf den Eisen- bzw. Nickelband dieses Handbuches verwiesen.)

Reduktion durch Ammoniak: Durch Reduktion von schwarzem Kobaltoxyd in einem Strom von Ammoniak wird schwammiges, leicht lösliches Kobalt erhalten (Richards, Baxter[484])), vgl. auch Cl. Winkler[140])). Über die Gewinnung von metallischem Kobalt durch heftiges Glühen eines Gemenges von Kobaltoxyd und Ammoniumchlorid vgl. Rousseau[125]), Santi[608]).

Reduktion durch Kohle: Cl. Winkler[222]) stellte Kobalt durch mäßiges Rotglühen eines Gemenges von Kobaltoxyd und 10—12% Stärkemehl unter einer Decke von Holzkohle her (vgl. auch Berthier[9])).

Kalmus[897]) stellte eingehende Versuche über die Reduktion von Co_3O_4 mit Anthrazit, Lampenruß und Holzkohle an. Oxyd und Kohle in Mengen von

---

Literatur S. 508.

5 g bis 10 Pfund wurden fein gepulvert, in einem Tiegel gemischt und in einem geeigneten Ofen unter Umrühren mit einem Eisenspatel und Beobachtung der Temperatur erhitzt. Mit Anthrazit verläuft die Reduktion sehr langsam und ist unter 1200⁰ unvollständig. Mit 20—30% Überschuß an Holzkohle oder Lampenruß ist die Reduktion bei 900⁰ in weniger als 1 Stunde, bei 1000—1100⁰ in weniger als 10 Minuten vollständig. Die Zeit hängt natürlich auch etwas von der Größe der Charge und den Versuchsbedingungen ab. Brikettiert man das Gemenge von Oxyd und Kohle unter Zuhilfenahme von etwas Melasse, so stellen sich die Reduktionsbedingungen noch etwas günstiger, denn die Reduktion verläuft hier schon bei 800—850⁰ ziemlich glatt, außerdem entsteht das Metall in kompakter Form. Das bei der Reduktion mit Kohle gewonnene Metall enthält etwa 0,13 bis 0,24% C. Zur Erzeugung von 56 Pfund Metall wurde in 8stündiger Arbeitszeit ein Ofen mit einem Verbrauch von 12 kW benötigt. Der Energiebedarf ist also ziemlich gering.

Weitere Angaben über die Reduktion mit Kohle sind in den Patentschriften von Bassett[1026]) und Duval d'Adrian[1027]) zu finden. In der Technik wird das Kobaltmetall bisher ausschließlich durch Reduktion der Oxyde mit Kohle hergestellt (vgl. S. 87).

Reduktion durch Metalle: Nach Kalmus[897]) erfolgt die ähnlich wie bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren (vgl. dieses Handb. Bd. IV/3, 2, B 271, sowie [488])) durchgeführte Reaktion zwischen Aluminium und Co_3O_4 außerordentlich heftig, heftiger sogar als die Reaktion zwischen Al und Fe_2O_3. Mischt man Co_3O_4 und Al in den der Gleichung $3\ Co_3O_4 + 8\ Al = 4\ Al_2O_3 + 9\ Co$ entsprechenden Verhältnissen, so erhitzt sich die Masse nach dem Entzünden bis zu intensiver Weißglut, das entstandene Kobalt ist flüssig und kann direkt in Formen abgelassen werden. Das Verfahren ist besonders zur Herstellung von kohlenstofffreiem Metall geeignet. Der Aluminiumgehalt ist geringer als 0,1%. Bei Anwendung eines Aluminiumüberschusses bei dem Schmelzprozeß entstehen Co-Al-Legierungen. Die Kosten des Aluminiumverfahrens sind höher als die der Herstellungsverfahren mit Kohle oder Kohlenoxyd.

Mit ihrem „Mischmetall", einem Gemisch von seltenen Erdmetallen, erhielten Weiss und Aichel[609]) in heftiger Reaktion einen Regulus von reinem Kobalt, frei von Erdmetallen.

Elektrolytisches Verfahren

Das Kobalt läßt sich elektrolytisch aus schwach sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen abscheiden. Zu beachten ist, daß Kobalt Neigung besitzt, sich zum Teil an der Anode als Oxydhydrat abzuscheiden (vgl. S. 188).

Das elektrolytische Verfahren dient außer für die analytische Bestimmung des Metalles hauptsächlich für die galvanische Verkobaltung. Die meisten Untersuchungen beziehen sich demnach auf die Ausfindigmachung der günstigsten Bedingungen, unter denen diese durchgeführt werden kann. Größere Mengen metallischen Kobalts wurden für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung von Cl. Winkler[434]), Richards und Baxter[484]) auf elektrolytischem Wege gewonnen. Ob das Verfahren zur technischen Herstellung von Kobaltmetall Verwendung findet, ist nicht bekannt. Über die Brauchbarkeit in dieser Hinsicht vgl. Eger[1754, 1948]).

Die *Stromausbeute* nimmt bei der Kobaltelektrolyse mit steigender Temperatur und im allgemeinen auch mit steigender Stromdichte zu (vgl. z. B. Rässler[864])).

Nach Schildbach[768]) besteht die Abhängigkeit von der Stromdichte aber nur bei Elektrolyse an der Luft. In Wasserstoffatmosphäre ist die Stromausbeute von der Stromdichte unabhängig und beträgt in neutraler Lösung selbst bei der kleinen Stromdichte von $11,3 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² noch genau 100%. An der Luft sinkt dagegen die Stromausbeute bei Verkleinerung der Stromdichte von $182 \cdot 10^{-4}$ auf $5,7 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² von etwa 99 auf 84%.

Den größten Einfluß auf die Stromausbeute hat naturgemäß die Azidität der Lösung. Mit einer schwachen Säure, z. B. mit Borsäure versetzte Lösungen geben sehr hohe Stromausbeuten (99,5%), aber schon in 0,003—0,03 n mineralsaurer Lösung sinkt die Ausbeute auf 70% (Schildbach[768]), vgl. auch Rässler[864]). Nach Udy[740]) gibt eine Kobaltsulfatlösung nach dem Versetzen mit 0,3—1% Schwefelsäure noch Stromausbeuten von 95—80%, 5% H_2SO_4 setzen die Stromausbeute aber bereits auf 8% herab. Weiteres über diesen Gegenstand vgl. im Kapitel „Elektrochemisches Verhalten des Kobalts" (S. 161).

Verunreinigungen des Elektrolytkobalts: Wie bei anderen Metallen kommt in erster Linie ein Gehalt an Wasserstoff in Betracht. Die Wasserstoffaufnahme steigt mit zunehmender Azidität des Elektrolyten und sinkt mit zunehmender Temperatur und mit zunehmender Elektrolysendauer (Schildbach[768]), Rässler[864])). Über die Größe des Wasserstoffgehaltes unterrichten folgende Zahlen, welche sich auf die Elektrolyse einer n-$CoCl_2$-Lösung mit 0,03 n-HCl bei einer Stromdichte von 0,0125 Amp./cm² bei 18° beziehen. Das in 6 Stunden abgeschiedene Metall enthielt 0,017% H_2, nach 12 Stunden wurden nur mehr 0,009% H_2 festgestellt (Foerster[956])).

Weitere Verunreinigungen: Winkler[434]) erhielt aus stark ammoniakalischer, mit Ammoniumsulfat versetzter $CoSO_4$-Lösung Niederschläge, die Spuren Ammoniumsalz und 0,36—0,55% $Co_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ enthielten. Nach Schildbach[768]) hängt der Oxydgehalt des Metalles bei der Elektrolyse neutraler $CoCl_2$-Lösung zwischen 1° und 20° C von der Salzkonzentration ab. Normal-$CoCl_2$-Lösung gibt stets oxydfreies Metall, 0,1 n-$CoCl_2$-Lösung stets oxydhaltiges Metall (vgl. auch Foerster[956])).

Die *Beschaffenheit* (Form) des Niederschlages hängt sehr von der Art des Elektrolyten, von der Azidität, der Stromdichte, der Temperatur und von dem Kathodenmaterial ab.

Unter den günstigsten Bedingungen, die unten angeführt sind, tritt das Kobalt in Form eines dichten, glatten, glänzenden, silberweißen, rot- oder blaustichigen Filmes auf. Für die Zwecke der galvanischen Verkobaltung ist wichtig, daß nicht zu starke Kobaltüberzüge auf den verschiedensten Unterlagen fest haften. Die Überzüge sind sehr hart (härter als Nickel), lassen sich gut polieren und behalten selbst in Laboratoriumsluft durch lange Zeit ihren Metallglanz unverändert bei (vgl. u. a. Kalmus, Harper und Savell[934]), Carr[1028]), Gant[1217]), Schlötter[1055]), Wernick[1358]), ohne Autor[1526])). Über hügelartige Gebilde von Kobalt, die bei relativ großer Schichtdicke auftreten, vgl. Hoekstra[1853]).

In dem elektrolytisch abgeschiedenen Kobalt treten ähnlich wie in elektrolytisch abgeschiedenem Eisen oder Nickel mechanische Spannungen auf, die zur Krümmung der Kathoden führen. Über die Größe dieser Spannungen und ihre Ursachen haben Kohlschütter und Vuilleumier[990]), sowie Kohlschütter und Jakober[1359]) eingehende Untersuchungen angestellt. Wegen der Ergebnisse kann auf das bei Eisen (dieses Handbuch Bd. IV/3, 2, A 66) und Nickel Gesagte verwiesen werden. Mit dem Auftreten der Spannungen hängt die von Bozorth[1179]) röntgenographisch festgestellte Tatsache zusammen, daß die elek-

trolytisch gewonnenen Filme von Fe, Co und Ni eine gewisse Orientierung der Kristalle aufweisen, im Gegensatz zu Filmen von Cu, Zn oder Cd, in denen die Kristalle regellos verteilt sind. Die Orientierung der Kristalle ist aber bei Kobalt schwächer ausgeprägt als bei Eisen oder Nickel.

Zusammensetzung des Elektrolyten. Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles ist nach Kohlschütter und Jakober[1359]) bei Kobalt größer als bei Nickel. Es treten bei Änderung des Elektrolyten mitunter sogar Unterschiede in dem chemischen Verhalten des abgeschiedenen Metalles auf. Z. B. scheidet sich aus einer n-$CoCl_2$-Lösung, die mit n-NH_4Cl versetzt wurde, bei einer Stromdichte von 5—15 mA/cm² ein grauschwarzer, glanzloser Niederschlag ab, der von 0,1 n-H_2SO_4 nicht angegriffen wird, während eine mit 0,5% Borsäure versetzte n-$CoCl_2$-Lösung unter denselben Stromverhältnissen dichtes, glänzendes Metall gibt, das von 0,1 n-H_2SO_4 sofort unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der Metallniederschläge und andere Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Metallabscheidung ziemlich unmittelbar aus primär gebildetem kolloidem Hydroxyd vor sich geht.

Die elektrolytische Abscheidung des Kobalts zum Zweck der analytischen Bestimmung erfolgt meist aus ammonsulfathaltigen Kobaltsulfatlösungen, die mit einem Überschuß an Ammoniak versetzt wurden. Aus ähnlich zusammengesetzten Elektrolyten gewannen Winkler, sowie Richards und Baxter das Kobalt für die Atomgewichtsbestimmung (vgl. S. 12, 15).

Für die galvanische Verkobaltung wurden im Laufe der Zeit sehr verschieden zusammengesetzte Elektrolyte empfohlen. Eingehende Untersuchungen über die günstigste Zusammensetzung der Bäder und die besten Stromverhältnisse führten Kalmus, Harper und Savell[934]) aus, in deren Arbeit auch die ältere Literatur über diesen Gegenstand ausführlich besprochen ist. Es wurden Lösungen von Kobaltammonsulfat mit oder ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Magnesiumsulfat, Borsäure, Citronensäure, Citrat, Tartrat, ferner Lösungen von Kobaltchlorid mit Ammoniumchlorid, Kobaltphosphat mit Natriumpyrophosphat, Kobaltäthylsulfat mit Natriumsulfat und Ammoniumchlorid in Betracht gezogen. Folgende zwei Bäder erwiesen sich als am besten geeignet:

1. Eine wässerige Lösung von 200 g Kobaltammoniumsulfat im Liter.
2. Eine Lösung enthaltend: 312,5 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 19,6 g NaCl auf 1000 ccm Wasser und mit Borsäure bis nahe zur Sättigung versetzt.

Beide Bäder ergeben nach Kalmus und Mitarbeitern unter den Strombedingungen, die gewöhnlich bei der Nickelplattierung eingehalten werden, auf den verschiedensten Unterlagen festhaftende, einheitliche, glänzende Überzüge. Carr[1028]) wandte das zweite Bad mit gutem Erfolg an. Nach seinen Feststellungen haften dünne Niederschläge sehr gut, selbst wenn die Elektrolyse mit sehr hohen Stromdichten in der Wärme ausgeführt wird. Bei ruhenden Elektrolyten sind bis 0,84 Amp./cm², unter Rühren des Elektrolyten bis 1,08 Amp./cm² zulässig. Dicke Niederschläge neigen zur Blasenbildung und lassen sich von der Unterlage leicht in Form zusammenhängender Folien abziehen (vgl. auch Gant[1217]), Schlötter[1055]), ohne Autor[1526])).

Eine neutrale Lösung von Kobaltammoniumsulfat wurde schon von Gaiffe[234]), eine Borsäure enthaltende Lösung von Langbein[589]) zur galvanischen Verkobaltung empfohlen. Jourdain und Bernard[898]) sättigen die Kobaltammonsulfatlösung mit Kohlensäure und halten sie auch während der Elektrolyse dauernd

Literatur S. 508.

mit CO_2 gesättigt. Marino[1085]) verwendet Zusätze von Alkalibortartrat und Alkaliformiat.

Über erfolgreiche Versuche, das Kobalt aus organischen Lösungen des Kobaltperchlorates elektrolytisch abzuscheiden, vgl. Chaney, Mann[1832]).

Nach Montillon und Cassel[1180]) werden die besten elektrolytischen Niederschläge bei höchster Stromausbeute in Kobaltbädern erhalten, deren Wasserstoffexponent p_H annähernd gleich 6 ist. Über Verfahren zur p_H-Bestimmung in den Kobaltbädern vgl. Montillon, Cassel[1180]), Brewer, Montillon[1527]).

Umschmelzen und Bearbeitung des Kobalts

Das Kobalt wird nach den vorstehenden Verfahren (das Thermitverfahren S. 90 ausgenommen) in pulveriger oder in gesinterter Form erhalten. Auch die elektrolytischen Niederschläge sind, wie ihr kleines spezifisches Gewicht zeigt, nicht kompakt (Winkler[434])).

Um kompaktes Metall zu erhalten, werden die vorgenannten Materialien umgeschmolzen, eine Arbeit, die wegen des hohen Schmelzpunktes des Kobalts nicht leicht durchzuführen ist. Als Gefäßmaterial dienen im Laboratorium hauptsächlich Magnesiatiegel. Da diese aber oft Kieselsäure enthalten, die von dem schmelzenden Metall aufgenommen wird, zieht Copaux[628]) mit Kalziumaluminat ausgekleidete Tiegel aus Aluminiumsilikat vor. Erhitzt wird in einem starken Gebläsefeuer oder im Knallgasgebläse (vgl. z. B. Deville[92]), Winkler[434])). In der Technik werden heute mit Magnesia ausgekleidete elektrische Öfen verwendet (vgl. u. a. Weight[1011])).

Beim Schmelzen und darauffolgendem Gießen an der Luft besteht die Gefahr einer Oxydation des Metalles. Oxydhaltiges Kobalt läßt sich aber schlecht gießen und schlecht mechanisch bearbeiten, weil die Oxydhäutchen das Zusammenfließen des Metalles verhindern. Nach Selve und Lotter[271]) erhält man oxydfreies Kobalt durch Verschmelzen mit kleinen Mengen Mangan. Das Mangan nimmt den Sauerstoff auf und geht als Oxyd in die Schlacke, das gegossene Metall enthält nur eine Spur Mangan. Winkler[222]) vermeidet eine Sauerstoffaufnahme, indem er das geschmolzene Kobalt durch eine reduzierende Flamme von Teer oder Petroleum gießt. Copaux[628]) schmilzt in Wasserstoffatmosphäre. Da das Kobalt aber in der Hitze bedeutende Mengen Wasserstoff löst, die es beim Erkalten wieder abgibt, so entstehen leicht blasige Güsse. Nach Copaux wird dies vermieden, wenn man den H_2-Strom unmittelbar nach dem Schmelzen unterbricht. Der Guß ist dann nur oberflächlich oxydiert. Das reinste kompakte Kobalt wird durch Schmelzen im Hochvakuum erhalten (vgl. z. B. Holborn[1086])).

Mechanische Bearbeitbarkeit. Das gegossene Kobalt läßt sich kalt nicht ohne weiteres walzen, ziehen oder schmieden.

Man hat mehrfach vorgeschlagen, das Metall durch Zusätze leichter bearbeitbar zu machen. So wirkt nach Fleitmann[247]) ein Zusatz von $^1/_8$% Magnesium, nach Ehrhardt[1087]) ein solcher von Lithium günstig (vgl. auch Georgi, Schmieder[1360])).

In der Hitze läßt sich Kobalt leichter walzen oder ziehen als in der Kälte, nach Fleitmann[247]) besonders dann, wenn eine Kohlung vermieden wird. Kalmus, Harper[935]) empfehlen, das Metall zum Walzen oder Ziehen vorzubereiten, indem man es auf 1100—1150° erhitzt und dann unter starkem Druck allmählich abkühlt. Der Druck wird durch Kühlen der äußeren Schichten des Metalles erzeugt, während das Innere noch heiß ist. Das so vorbereitete Metall wird bei

Literatur S. 508.

500—600° unter Hämmern in kleinen Stufen gewalzt oder gezogen, derart, daß in jeder Stufe nur um wenige Prozent gereckt wird.

Auf der Drehbank ist Kobalt nach Kalmus, Harper[935]) leicht zu bearbeiten, besonders wenn es einen kleinen Kohlenstoffgehalt besitzt. Das reinste Kobalt (99,9% Co) ist etwas spröde und liefert kurze Späne.

Der beim Walzen mitunter unerwünschte Kohlenstoffgehalt des Kobalts wird nach einem Verfahren der Berndorfer Metallwarenfabrik[279]) unschädlich gemacht, indem man das poröse Metall mit etwa 4% gelöstem Alkalipermanganat tränkt und dann schmilzt, nach Nitrogen Products Co.[936]) wird das Kobalt in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalimetalls mit Stickstoff behandelt, wodurch der Kohlenstoff in Cyanid übergeht und abdestilliert.

Besondere Formen des Kobalts

Kobalteinkristalle von mehreren cm³ Volumen erhielten Kaya[1451]), Wassermann[1864]), Dehlinger, Oßwald und Bumm[1954]), indem sie Kobalt in einem hohen und engen Tiegel schmolzen und die Schmelze ganz allmählich vom Tiegelboden ausgehend kühlten.

Versuche, Kobalteinkristalle nach dem bei Eisen angewendeten Verfahren, nämlich durch Glühbehandlung von gedehnten Drähten herzustellen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis[1451]).

Pyrophores Metall, also bei Zimmertemperatur an der Luft verbrennendes Kobalt wurde wohl zuerst von Magnus[11]) durch Reduktion von Kobaltoxyd mit Wasserstoff gewonnen. Über die Temperatur, bei welcher die Reduktion vorgenommen werden muß, um ein Produkt mit pyrophoren Eigenschaften zu erhalten, gehen die Meinungen auseinander. Nach Moissan[246]) reduziert man bei 250°, nach Sauerwald[1181]) sind Temperaturen bis 300° zulässig, nach Mixter[769]) ist auch das bei 420° unter niedrigem Druck reduzierte Kobalt pyrophor, nach Wöhler und Balz[1054]) das zwischen 400 und 500° gewonnene Metall.

Nikitin[1269]) stellte pyrophores Kobalt durch Reduktion von Kobaltkarbonat mit Wasserstoff bei 340—350° her. Höhere Temperaturen sind nach seinen Versuchen zulässig, wenn man nicht reines Kobaltsalz als Ausgangsmaterial verwendet, sondern Gemenge von Kobaltsalz mit nicht schmelzendem Metalloxyd, z. B. ein inniges Gemenge von Kobaltoxalat und Manganoxalat. Schon Magnus hatte beobachtet, daß in Gegenwart von Al_2O_3 selbst bei Rotglut pyrophores Kobalt erhalten wird (vgl. dazu auch S. 177).

Das pyrophore Kobalt bildet ein schwarz gefärbtes Pulver, das infolge seiner großen Oberflächenentwicklung große Mengen Wasserstoff durch Adsorption zurückhält. Glaser[588]) nahm an, daß der Wasserstoff chemisch gebunden sei und er glaubte Anhaltspunkte für die Existenz mehrerer Kobalthydride gefunden zu haben. Spätere Forschungen konnten seine Angaben nicht bestätigen (vgl. S. 547).

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verliert das Kobalt seine pyrophoren Eigenschaften.

Fein verteiltes Kobalt für katalytische Zwecke erhält man, indem man die Oxyde, Hydroxyde oder reduzierbaren Salze des Kobalts mit Kieselgur und kleinen Mengen fein verteiltem Kobalt als Katalysator mit Wasserstoff unter 20—40 Atm. Druck auf 40—100° erhitzt (I. G. Farbenind.-A.-G.[1452])).

Über *dünne Filme und Spiegel* von Kobalt vgl. Abschnitt Kolloidchemie.

Literatur S. 508.

Anwendung des Kobaltmetalls

Der Weltverbrauch an Kobalt betrug nach Drury[1127]) im Jahre 1922 etwa 400 Tons (zu 1016 kg), davon entfielen auf Kobaltmetall 175 Tons, auf Kobaltoxyde 200 Tons, auf Kobaltsalze 25 Tons.

Das metallische Kobalt ist in reinem Zustande zur Verkobaltung von Metallgegenständen verwendbar, um sie gegen korrodierende Einflüsse zu schützen. Die Eigenschaften der galvanisch erzeugten Kobaltüberzüge sind S. 91 angegeben. Über kombiniertes Verkobalten und Verchromen vgl. Allegheny Steel Co.[1528]). Die allgemeine Anwendung des Kobalts für diese Zwecke scheitert an dem hohen Preis des Metalles.

Kobalt allein oder in Gemisch mit anderen Stoffen findet als Katalysator bei vielen Reaktionen Verwendung (s. S. 180).

Der Hauptteil des metallischen Kobalts dient aber zur Herstellung von Legierungen, so der hochwertigen Schneidestähle, der permanenten Magneten und der sehr harten und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigen eisenarmen Legierungen (Stellite). Gewisse Co-Si-Legierungen, die ebenfalls chemisch sehr widerstandsfähig sind, eignen sich als Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung des Kupfers (Chile Exploration Co.[1088])). Zur Herstellung von elektrischen Heizkörpern sind Legierungen des Kobalts mit Cr, Fe und Mn geeignet. Durch Legieren mit 12% Co wird die Zugfestigkeit und Härte des Aluminiums sehr bedeutend gesteigert[1130]). Weiteres über die Eigenschaften und die Anwendbarkeit der Kobaltlegierungen vgl. im Abschnitt Kobalt als Legierungsbestandteil.

Mehr oder weniger ausführliche Angaben über die Anwendung des Kobalts findet man auch bei Gant[1217]), Barclay[1082]), Mason[1130]), Dyson[1453]), Schmitz-Dumont[1448]), Drury[1127]).

Literatur S. 508.

Eigenschaften des metallischen Kobalts

Aggregatzustände und ihre Existenzgebiete

A. Kurtenacker-Brünn

Formarten des festen Kobalts

Kobalt existiert in zwei durch ihre Kristallstruktur unterschiedenen ferromagnetischen Formen. Bei Zimmertemperatur ist das hexagonal- dichtgepackte α-Kobalt, oberhalb etwa 400° das kubisch-flächenzentrierte β-Kobalt stabil.

Bei etwa 1100° (Curie-Punkt) verliert das Kobalt seinen Ferromagnetismus und geht in paramagnetisches Kobalt über. Eine eigentliche Phasenänderung (Änderung des Kristallgitters) vollzieht sich im Curiepunkt nach Hendricks, Jefferson, Shultz[1653]), Schulze[1362, 1654]), Masumoto[1270]) u. a. nicht, nach Ruer[1871]) ist dagegen eine Phasenumwandlung anzunehmen (vgl. hierzu die analogen Verhältnisse beim Eisen, ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 97 u. A 226).

α ⇄ β-*Umwandlung:* Diese Umwandlung wurde im Jahre 1926 durch Masumoto[1270]) sichergestellt, nachdem Messungen der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und der Magnetostriktion Honda und Shimizu[610]) schon früher zur Annahme zweier Phasen des festen Kobalts geführt hatten (vgl. S. 131).

In Fig. 2 sind die Erwärmungs- und Abkühlungskurve des Kobalts dargestellt, die von Masumoto[1270]) nach der Methode der differentiellen thermischen Analyse aufgenommen wurden. Als Versuchsobjekt diente ein nicht ganz reines Kobalt mit 0,33% Fe, 0,006% C, 0,003% P, 0,009% S, 0,055% Si, 0,013% Al und einer Spur Nickel, das zunächst in Wasserstoffatmosphäre geschmolzen, in Stangenform gegossen und dann 3 Stunden bei 1100° geglüht war. Auf der Ordinate sind die Ausschläge des Galvanometers aufgetragen, auf der Abszisse die Temperaturen. Man sieht beim Erwärmen in der Nähe von 427° eine beträchtliche Wärmeabsorption, der aber beim Abkühlen erst bei 360° eine Wärmeentwicklung entspricht.

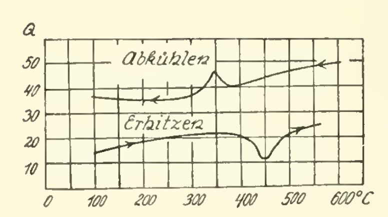


Fig. 2. Wärmeeffekt bei der α-β-Umwandlung des Kobalts nach Masumoto[1270]).

Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen nach anderen Methoden sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Einzelheiten zu den Bestimmungen der Tab. 19 sind bei den betreffenden physikalischen Eigenschaften angeführt. Angenäherte Werte für die Umwandlungstemperatur wurden auch auf anderen Wegen erhalten. So kommen Hendricks, Jefferson und Shultz[1653]) (vgl. auch Emmett, Shultz[1530])) durch Feststellung des Einflusses der Reduktionstemperatur von Kobaltoxyd mit Wasserstoff auf die Kristallstruktur des entstehenden Kobaltmetalles zu einer Umwandlungstemperatur von 400° ± 20°, Rogers[1755]) schließt aus der Änderung der Korngrenzen des polykristallinen Metalles mit der Temperatur auf eine Umwandlungstemperatur von 420° bei Elektrolytblech, und auf 445° bei aus der Schmelze erstarrtem und dann angelassenem Kobalt.

Literatur S. 508.

Tabelle 19

α ⇆ β-Umwandlung von Kobalt

Methode	Umwandlungstemperatur		Autor
	beim Erwärmen	beim Abkühlen	
Ausdehnung	477° C	403° C	Masumoto[1270]
,,	465°	400°	Wever, Haschimoto[1529]
Spezifische Wärme	470°	—	Umino[1271, 1361]
Elektrisches Leitvermögen	477°	403°	Masumoto[1270]
,, ,,	444—467°	350°	Schulze[1362, 1654, 1865, 1900]
Thermokraft	465—470°	—	Schulze[1362, 1654, 1865, 1900]
Magnetismus	464°	—	Honda, Shimizu[610]
,,	490°	383°	Wever, Haschimoto[1529]
Magnetostriktion	464°	—	Honda, Shimizu[610]
Thermische Analyse (auf unendlich langsame Abkühlung berechnet)	—	400°	Wever, Haschimoto[1529]

Die in der Tab. 19 verzeichneten Messungen führen beim Erwärmen zu Werten für die Umwandlungstemperatur, die um etwa 50° höher liegen, als der S. 96 angeführte, durch thermische Analyse ermittelte Wert von Masumoto. Der Unterschied ist auf den verschieden großen Reinheitsgrad der verwendeten Kobaltsorten zurückzuführen. Die tabellarisch zusammengefaßten Werte sind durchwegs mit reineren Kobaltsorten gewonnen worden als die Werte von Masumoto. Die Lage des α-β-Umwandlungspunktes wird also durch verhältnismäßig geringfügige Beimengungen des Kobalts außerordentlich stark beeinflußt, und zwar stets in der Richtung, daß die Beimengungen die Umwandlungstemperatur herabsetzen. Cardwell[1531] fand an einem besonders gereinigten und sorgfältig entgasten Kobaltpräparat, daß die lichtelektrische und glühelektrische Emission bei 850° eine sprunghafte Änderung erleidet und meint, daß die Entfernung der letzten Verunreinigungen des Kobalts eine so starke Steigerung der Temperatur der α-β-Umwandlung verursacht habe.

Während beim Eisen — von geringer Hysteresis abgesehen — die Umwandlungen prompt erfolgen, treten beim Kobalt, wie aus den oben angeführten Messungen von Masumoto[1270] und aus Tab. 19 zu entnehmen ist, bedeutende Verzögerungen der β-α-Umwandlung beim Abkühlen auf. Die Verzögerung geht unter Umständen so weit, daß das kubische β-Kobalt selbst beim Abkühlen auf Raum-oder noch niedrigere Temperatur keine Umwandlung in α-Kobalt erfährt.

Dies trifft nach Untersuchungen von Wassermann[1864] z. B. dann zu, wenn hexagonales gewalztes Kobaltblech durch Erhitzen auf mehr als 450° in die kubische Form übergeführt und dann rasch oder langsam abgekühlt wird. Selbst beim Kühlen bis zur Temperatur der flüssigen Luft unterbleibt die Rückumwandlung in α-Kobalt. Es gibt nur zwei Möglichkeiten, um die Umwandlung zu erzwingen, nämlich Kaltwalzen, also starke mechanische Beanspruchung im Stabilitätsgebiet der hexagonalen Modifikation, oder Erhitzen auf Rekristallisationstemperatur (über 1000°) und darauffolgende Abkühlung.

Ähnlich wie das gewalzte Blech verhält sich das durch Reduktion des Oxydes gewonnene pulverförmige Kobalt. Führt man die Reduktion unter 420° oder über

Literatur S. 508.

1015° aus, so besitzt das Metall nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur hexagonale Struktur. Reduziert man dagegen zwischen 420° und 1015°, so bleibt das Metall nach dem Abkühlen kubisch. Dieses Verhalten des Kobaltpulvers wurde von Hendricks, Jefferson und Shultz[1653]) entdeckt, aber irrigerweise dahin gedeutet, daß dem Kobalt außer dem Umwandlungspunkt bei etwa 400° noch ein Umwandlungspunkt bei 1015° zukomme. Erst Wassermann[1864]) machte darauf aufmerksam, daß sich das zwischen 420° und 1015° hergestellte pulverförmige Kobalt in einem ähnlichen Zustande befinden dürfte, wie das gewalzte kubische Blech, dem die Fähigkeit zur Umwandlung in α-Kobalt abgeht. Beide erhalten diese Fähigkeit erst beim Erhitzen auf Rekristallisationstemperatur (vgl. auch Dehlinger[1903])).

Weitere Beispiele dafür, daß β-Kobalt weit unterhalb des Umwandlungspunktes existenzfähig ist, findet man S. 101.

Die $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung des Kobalts läßt sich nach Wassermann[1864]) als einfache Schiebung beschreiben. Der Unterschied zwischen der dichtest gepackten hexagonalen und kubischen Struktur besteht ja nur darin, daß bei der hexagonalen Struktur die Atome jeder dritten Schicht wieder über die erste zu liegen kommen, bei der kubischen dagegen erst die der vierten Schicht. Durch Verschiebung bestimmter Atomschichten parallel zur Basis bzw. einer Oktaederfläche lassen sich die Strukturen ineinander überführen. Näheres darüber vgl. in der Originalarbeit von Wassermann, sowie bei Dehlinger[1903]), Dehlinger, Oßwald, Bumm[1954]) und Sachs[1901]).

Magnetische Umwandlung (Curie-Punkt): Magnetische Messungen, die im einzelnen S. 126 behandelt sind, ergeben für den Curie-Punkt Werte, die zwischen etwa 1112° und 1150° C schwanken. Nach anderen Verfahren erhaltene Werte stimmen damit, wie die folgende Übersicht zeigt, gut überein:

Tabelle 20

Magnetischer Umwandlungspunkt von Kobalt

Methode	Curie-Temperatur ° C	Autor
Magnetostriktion	1150	Honda, Shimizu[610])
Spezifische Wärme	1150	Umino[1271]), [1361])
	1112	Göbl[805])
Elektrischer Widerstand	1128	Schulze[1654, 1865])
Thermokraft	1128	Schulze[1654, 1865])

Die niedrigsten Werte für den Curie-Punkt wurden an sehr reinen Kobaltsorten festgestellt, während die höheren Werte meist an technischem Kobalt gefunden wurden. Die niedrigen Werte dürften daher dem wahren Umwandlungspunkt am nächsten kommen, und man muß schließen, daß die Beimengungen des technischen Kobalts, hauptsächlich Nickel und etwas Eisen, den Curie-Punkt erhöhen. Die Angelegenheit ist aber noch nicht näher untersucht.

Nach Tammann und seinen Mitarbeitern[611]) erfolgt der Verlust des Magnetismus beim Erhitzen bei etwas höherer Temperatur als die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen. Die Unterschiede sind aber so klein, daß sie auch auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können. Schulze[1654]) fand bei der Messung des elektrischen Widerstandes (S. 140) und der Thermokraft (S. 143) gar keine Hysteresiserscheinung. Zu dem gleichen Ergebnis führen magnetische Messungen von Honda[770]), Wever, Haschimoto[1529]). Die magnetische Umwandlung zeigt also sehr wahrscheinlich keine Hysteresis.

Literatur S. 508.

Über die Natur der magnetischen Umwandlung vgl. S. 96 sowie Tammann[1896]) und ds. Hdb. IV, 3, 2, A 97 u. A 226.

Schmelzpunkt

Das Kobalt besitzt einen scharfen Schmelzpunkt. Beim Abkühlen neigt die Schmelze nach Beobachtungen von Tammann und seinen Mitarbeitern zu starken Unterkühlungen. So stellten Guertler und Tammann[629]) Unterkühlungen bis zu 50° fest, nach Wahl[771]) betrug die Unterkühlung in einem Falle sogar 216°. Die Unterkühlung steigt mit der Reinheit der Präparate, doch sind auch andere Faktoren von Einfluß, denn auch bei demselben Präparate tritt manchmal starke, manchmal gar keine Unterkühlung ein (vgl. auch Raydt, Tammann[865])).

In der Tabelle 21 ist eine Auswahl der in der Literatur veröffentlichten Schmelzpunktsbestimmungen zusammengestellt. Abweichende, offenbar unrichtige Werte fanden u. a. Pictet[248]) (1500° C), Copaux[629]) (1530°), Boecker[834]) (1448°).

Tabelle 21

Schmelzpunkt des Kobalts

Material, Analyse, Atmosphäre	Veröffentl. Schmelzpunkt ° C	Korrigierter Schmelzpunkt ° C	Beobachter
2,22% Ni, 0,08% Cu, 0,23% Fe, 0,06% Unlösl.-(N_2)	1505	1481	Guertler, Tammann[629])
Kobalt Kahlbaum ohne Analyse. — (N_2)	1493	1494	Wahl[771])
Nicht angegeben — (N_2)	1493	1494	Sahmen[708])
Nicht angegeben — (N_2)	1491	1492	Gwyer[709])
0,9% Ni, 0,45% Fe, 0,35% Unlösl.-(H_2)	1480	1481	Raydt, Tammann[865])
Kobalt Kahlbaum 0,035% C, 1% Oxyd.-(N_2)	1491	1492	Ruer, Kaneko[835])
0,19% Cu, 0,43% Fe, 1,21% Si, 0,016% S, 0,019% P	1489	1491	Umino[1271])
0,33% Fe, 0,006% C, 0,003% P, 0,009% S, 0,055% Si, 0,013% Al, Spur Ni	1490	1490	Kasé[1363])
0,0006% Fe, 0,02% Pb, 0,02% Cu, 0,01% S-(N_2 od H_2)	1489,8	1489,8	Day, Sosman[772])
99,9% Co, 0,20% Fe, 0,017% S, kein Ni, Ca, Si, C.-(Vak.)	1467	1478	Kalmus, Harper[935])
Co (Kahlbaum) o. Anal. und Co aus CoO (Kahlb.) m. H_2 red. (H_2)*)	1475 bis 1482	1478	Burgess, Waltenberg[866])
Dasselbe Mat. im Tiegel geschmolzen**)	1478	1478	Burgess, Waltenberg[866])
,, ,, auf Ir geschmolzen***)	1477,5	1477,5	Burgess, Waltenberg[866])
Präparat von Day und Sosman (H_2)	1477	1477	Burgess, Waltenberg[866])
Kobalt Kahlbaum ohne Analyse	1480	—	Nemilow[1974])

*) Auf Pt gschmolzen.
**) Holborn-Kurlbaum-Pyrometer.
***) Mikropyrometer.

Die Temperaturmessung erfolgte bei fast allen vorstehend angeführten Bestimmungen mit dem Pt/PtRh-Thermoelement, nur Kalmus und Harper benutzten ein optisches Wannerpyrometer und Burgess und Waltenberg das Burgesssche optische Mikropyrometer. Alle Temperaturangaben sind auf die Gasskala bezogen, als Fixpunkt diente bei fast allen Messungen der Schmelz-

7*

Literatur S. 508.

punkt des Nickels, der bei Guertler und Tammann zu 1484°, bei Wahl, Sahmen, Gwyer, Raydt und Tammann, Ruer und Kaneko zu 1451°, bei Kalmus und Harper zu 1444°, bei Day und Sosman, Burgess und Waltenberg und Kasé zu 1452° angenommen wurde. In der Tabelle sind alle Zahlen auf den letztgenannten Wert, der heute als der wahrscheinlichste gilt, umgerechnet (unter korrig. Schmelzpunkt).

Die Schmelzpunkte stimmen, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, untereinander ziemlich gut überein. Die größte Abweichung beträgt 17° = 1,1% der Schmelztemperatur. Das Mittel aller Bestimmungen liegt bei 1488°. Dieser Wert ist aber nach Burgess und Waltenberg etwas zu hoch. Die Autoren kommen bei ihren mit sehr reinem Material sehr sorgfältig ausgeführten Bestimmungen zu dem Mittelwert 1477° ± 2° und sie betrachten als wahrscheinlichsten Schmelzpunkt des reinen Kobalts

$$1478^\circ \pm 5^\circ.$$

Diese Zahl dürfte das richtige treffen, wenn man berücksichtigt, daß Kalmus und Harper als Mittel von 16 an ebenfalls sehr reinem Material ausgeführten Bestimmungen zu dem Wert 1478° ± 1,1° gekommen sind. Day und Sosman fanden an besonders reinem Kobalt den Schmelzpunkt 1489,8° ± 2°. Dasselbe Material lieferte aber bei Burgess und Waltenberg den Wert 1477°. Diese Autoren vermuten daher, daß sich bei den Schmelzversuchen von Day und Sosman eine teilweise Oxydation des Metalls vollzogen und das Oxyd den Schmelzpunkt hinaufgesetzt habe (Day und Sosman arbeiteten in N_2-, Burgess und Waltenberg in H_2-Atmosphäre).

Der Einfluß kleiner Verunreinigungen (außer Oxyd) auf den Schmelzpunkt des Kobalts ist aus den vorstehenden Bestimmungen nicht zu entnehmen. Daß die mit nicht ganz reinem Material gewonnenen Zahlen durchschnittlich höher liegen als die Bestimmungen an reinem Kobalt, kann nicht auf Rechnung der Verunreinigungen gesetzt werden, denn die Beimengungen müßten den Schmelzpunkt erniedrigen und nicht erhöhen. Der Einfluß größerer Mengen von Begleitmetallen auf den Schmelzpunkt wird im Abschnitt „Kobalt als Legierungsbestandteil" behandelt.

Verdampfen, Siedepunkt und Dampfdruckkurve

Nach Knocke[741]) verdampft Kobalt im Vakuum schon bei 640—670° C merklich, denn an den kälteren Stellen des verwendeten evakuierten Hartglasrohres konnte nach längerem Erhitzen ein deutlicher Kobaltspiegel wahrgenommen werden. Das Kobalt ist aber weniger flüchtig als Nickel oder Eisen.

Moissan[677]) führte im elektrischen Lichtbogenofen eine Destillation des Kobalts durch. Mit 500 Amp. und 110 Volt gingen in 5 Minuten ungefähr 20 g Kobalt in das Destillat über. Von Nickel destillierten unter den gleichen Verhältnissen 56 g. Auch dieser Versuch zeigt also, daß Kobalt sich schwerer verflüchtigt als Nickel.

Eine annähernde Bestimmung des Siedepunktes von Kobalt gelang Ruff und Keilig[899]). Für ein Kobalt von der Zusammensetzung 99,35% Co, 0,25% Ni, 0,27% Fe, 0,11% Si und einer Spur Kupfer ergab sich bei 30 mm Druck der Siedepunkt zu 2375° ± 40° C. Die Siedetemperatur ließ sich nicht genauer ermitteln, weil sich das Heizrohr, ehe ein eigentliches Sieden des Metalles festzustellen war, zwischen 2340 und 2400° mit Metallnebeln derart anfüllte, daß eine weitere Temperaturablesung und Beobachtung des Tiegelinhaltes unmöglich wurde.

Literatur S. 508.

Nach Millar[1219]) läßt sich der Dampfdruck p eines Metalles mittels der Gleichung

$$\log p = A \log T + B (\log T)^2 + \frac{Z}{T} + C$$

berechnen, worin T die absolute Siedetemperatur, A, B und C einfache Funktionen der spezifischen Wärme, der Entropie und des Molekulargewichtes des festen, flüssigen und gasförmigen Metalles sind. Z ist eine Konstante, welche aus einem Wertepaar von Dampfdruck und Temperatur abgeleitet wird.

Mit Hilfe der Werte A = — 1,865, B = 0, C = + 14,881, Z = — 18610 (der letzte Wert aus dem von Ruff, Keilig bestimmten Dampfdruck ermittelt) ergeben sich die nachstehend verzeichneten Dampfdrucke des Kobalts bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur ° C	3185	3050	2890	2635	2485	1885	1645
Dampfdruck mm Hg	760	500	300	100	50	1	0,1

Neuere Messungen von Ruff und Müller[1532]), die bisher nur in Kurvenform veröffentlicht sind, ergaben

Temperatur ° C	2227	2317	2427	3027
Dampfdruck mm Hg	10	18	35	760

Kristallform und Raumgitter

A. Kurtenacker-Brünn

Das kompakte Kobalt besteht aus einer ungeordneten Anhäufung von Kristalliten, d. h. aus Kristallen, deren Begrenzungsflächen nicht die natürlichen kristallographischen Wachstumsflächen darstellen. Mikrophotographien der Anschliffflächen von Kobaltsorten verschiedener Herkunft und Vorbehandlung findet man u. a. bei Kalmus, Harper[935]), Ruer, Kaneko[835]), Kasé[1363]).

Es ist bisher nicht gelungen, Kobalt in gut ausgebildeten Einzelkristallen zu erhalten, an denen sich eine Bestimmung des Kristallsystems hätte durchführen lassen; dies konnte erst aus dem Röntgenogramm erschlossen werden. Über das Auftreten von orientierten, ein Tetraeder miteinander bildenden Spaltflächen bei einem Kobalteinkristall vgl. Wassermann[1864]).

Hull[1056]) stellte auf röntgenographischem Wege zuerst fest, daß Kobalt in zwei durch ihr Kristallgitter unterschiedenen Formen existiert. Die eine Form (α-Kobalt) besitzt ein hexagonales Gitter dichtester Packung, die zweite (β-Kobalt) ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Das erste Gitter wurde in gegossenem Kobalt (99,7% Reinheit) gefunden, das zweite in pulverförmigem Metall, das durch Reduktion des Oxydes im Wasserstoffstrom bei 600° erhalten war. Als man das gegossene Kobalt 6 Stunden auf 600° erhitzte, bestand es je zur Hälfte aus den beiden Kristallformen; die gleiche Struktur besaß ein durch rasche Elektrolyse von Kobaltsulfat gewonnenes Metall.

Masumoto[1270]) und besonders Sekito[1364]) wiesen nach, daß das hexagonale α-Kobalt die bei gewöhnlicher Temperatur, das kubische β-Kobalt die bei höherer Temperatur beständige Form des Metalles ist (vgl. S. 96). Als Untersuchungsmaterial diente Sekito ein Kobalt, das frei von Ni, Mn und Cu war, das aber 0,10% Fe, 0,12% C, 0,005% P, 0,027% S, 0,010% Si und eine Spur Al enthielt. Das Metall wurde geschmolzen, langsam abgekühlt, in dünne Drähte gezogen und dann sorgfältig angelassen. Es zeigte bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich die Linien des dichtest gepackten hexagonalen Gitters, bei 700° aus-

Literatur S. 508.

schließlich die Linien des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Bei gewöhnlicher Temperatur durch langsame Elektrolyse gewonnenes Metall wies nur das hexagonale Gitter auf.

Nach Kersten[1902]) ist das aus alkalischen Lösungen mit hohem p_H elektrolytisch abgeschiedene Kobalt hexagonal, mit sinkendem p_H-Wert wird allmählich ein Gemisch von hexagonalem und kubischem Kobalt gefällt.

Pastorello[1454]) bestätigte, daß das durch Reduktion von $CoCO_3$ mit Wasserstoff bei 700° gewonnene Kobalt kubische Struktur, das technische Würfelkobalt des Handels aber hexagonale Struktur besitzt. Cardwell[1531]) stellte an Kobalt „Kahlbaum“ mit 99,9% Co und weniger als 0,01% Fe und Ni in einem Fall α-Struktur, im anderen Fall β-Struktur fest. Über das Nebeneinanderbestehen der beiden Modifikationen des Kobalts vgl. auch Andrews[1058]), Wever, Haschimoto[1529]).

An ihren Kobalteinkristallen (S. 94) fanden Kaya[1451]), Dehlinger, Osswald und Bumm[1954]) durch Röntgenanalyse α-Struktur. Beim Erhitzen geht der Kristall als ganzes, ohne Zerfall in Nadeln usw. in die kubische Form über[1954]).

Nachstehend die von den einzelnen Autoren festgestellten Gitterdimensionen:

α-Kobalt: Hexagonales Gitter dichtester Packung. Der Elementarkörper enthält zwei Atome. Dimensionen des Elementarkörpers:

	Hull[1056])	Sekito[1364])	Osawa[1655])	Wever, Haschimoto[1529])
a =	2,514	2,498	2,492	2,514 ± 0,005 Å
c =	4,11	4,052	4,056	
c/a =	1,633	1,622	1,629	

Jedes Atom hat 12 Nachbarn, 6 in der Basisebene in der Entfernung a und je 3 in der oberen und unteren Nachbarebene in der Entfernung e. e berechnet sich nach der Formel $e = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$ aus den Werten von Hull zu e = 2,51 Å, aus den Werten von Sekito und Osawa zu e = 2,48 Å.

β-Kobalt: Kubisch-flächenzentriertes Gitter. Der Elementarwürfel enthält 4 Atome. Die Kantenlänge a des Elementarwürfels beträgt:

Beobachter	Hull	Sekito	Osawa	Wever, Haschimoto
a	= 3,554	3,558	3,525	3,554 ± 0,005 Å

Jedes Atom hat 12 Nachbarn in Rhombendodekaeder-Gruppierung in dem gleichen Abstand $d = \frac{a}{2}\sqrt{2} = 2,51$ Å.

Sekito stellte seine Messungen an β-Kobalt bei 700° an, die anderen Autoren beobachteten bei Zimmertemperatur.

Dichte (spez. Volumen) — Ausdehnung — Kompressibilität

A. Kurtenacker-Brünn

Dichte

Die Dichte des metallischen Kobalts ist schwierig zu bestimmen, da es nicht leicht ist, reines, von Gaseinschlüssen freies Metall herzustellen. Überdies haben mechanische und thermische Vorbehandlung einen großen Einfluß auf die Dichte.

Literatur S. 508.

Die von verschiedenen Autoren gefundenen Werte für die Dichte stimmen demnach ziemlich schlecht überein. Die älteren Bestimmungen sind meist zu niedrig (Angaben hierüber vgl. Gmelin, Handb. 7. Aufl., Bd. V/1, S. 196); in der Tabelle 22 sind die Ergebnisse einiger neuerer Bestimmungen zusammengestellt:

Tabelle 22

Dichte von Kobalt

Material und Vorbehandlung	° C	Dichte	Beobachter
Aus Oxalat durch H² red., m. einigen Hundertsteln % Ni u. 0,025—0,05% Metalloiden; geschmolzen	15	8,8	Copaux[628])
Co puriss. Merck, ohne Analyse, gegossen	—	8,92	Bloch[836])
99,7—99,9% Co, Ni-frei; gegossen	17	8.792	Kalmus, Harper[935])
Dasselbe; angelassen bei 700°	14,5	8,811	Kalmus, Harper[935])
Dasselbe; gewalzt	16,5	8,925	Kalmus, Harper[935])
Aus Oxalat durch H_2 red., ohne Analyse; geschmolzen	25	8,83	W. Biltz, Holverscheit[1178])
Co I, Heräus, ohne Analyse, gezogener Draht (vgl. S. 138)	—	8,79	Schulze[1362])
Co III, weniger rein als Co I, gezogener Draht (vgl. S. 138)	—	8,77	Schulze[1362])
α-Co (Analyse und Vorbehandlung s. S. 101)	—	8,89	Sekito[1364]
β-Co (Analyse und Vorbehandlung s. S. 101)	—	8,64	Sekito[1364]
α- und β-Co (Aus Gitterdimension berechnet)	—	8,66	Hull[1056])

Die Werte von Hull und Sekito in der vorstehenden Tabelle sind aus röntgenographischen Daten berechnet, alle übrigen Bestimmungen erfolgten pyknometrisch und beziehen sich wahrscheinlich durchweg auf α-Kobalt. Als Mittel aus allen pyknometrisch ermittelten Werten ergibt sich D = 8,83 (spez. Vol. = 0,1132, Atomvol. = 6,68).

Die in Tab. 22 zusammengestellten Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß längeres Glühen und besonders Walzen die Dichte erhöhen (Kalmus, Harper), Ziehen in Drahtform die Dichte erniedrige (Schulze). Sichergestellt sind die Einflüsse aber nicht.

Aus dem Dichtewert von Sekito für α-Kobalt und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten 2,7 berechnen W. Biltz und Meisel[1756]) das Nullpunktsvolumen des α-Kobalts zu 6,58.

Über die Dichte von im Lichtbogen zerstäubtem Kobalt, berechnet aus den Gitterdaten, vgl. Walmsley[1533]).

Ausdehnung

Ausdehnung bis zur α-β-Umwandlungstemperatur: Das Kobalt dehnt sich bis zu der Umwandlungstemperatur von α- in β-Kobalt gleichmäßig und langsam zunehmend aus. Die Ausdehnung ist vollständig umkehrbar.

Wahrer Ausdehnungskoeffizient (β'): Die folgende Tabelle enthält einen Auszug aus den von Uffelmann[1656]) bestimmten Werten des wahren kubischen Ausdehnungskoeffizienten β_c':

Temp.:	100	140	180	200	240	280	300	340	380° C
$\beta_c' \cdot 10^6$:	35,5	36,2	36,9	37,3	38,1	38,9	39,4	40,4	41,5

Der wahre lineare Ausdehnungskoeffizient β' wurde von Fizeau[179]) an mit Wasserstoff reduziertem und darauf komprimiertem Kobalt bei 40° zu

Literatur S. 508.

$12{,}36 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Der Koeffizient wächst um $0{,}80 \cdot 10^{-8}$ für 1° C. Tutton[507]) fand an sehr reinem, geschmolzenem Metall folgende Beziehung

$$\beta'_{t^0} \cdot 10^6 = 12{,}08 + 0{,}0128\ t.$$

Daraus ergibt sich für 40° $\beta'_{40^0} = 12{,}59 \cdot 10^{-6}$. Die Werte von Tutton sind zuverlässiger als die von Fizeau.

Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient: Die folgende Tabelle enthält Werte für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten β_0^{100} zwischen 0° und 100°:

$\beta_0^{100} \cdot 10^6$	Autor	Material
12,44	Fizeau[179])	Mit H_2 reduziertes, dann komprimiertes Metall
12,7	Tutton[507])	Reinstes geschmolzenes Metall
12,79	Masumoto[1220])	Reinstes geschmolzenes Metall

Der Wert von Fizeau ist am komprimiertem, also wahrscheinlich nicht ganz einheitlichem Material gewonnen. Er dürfte zu niedrig sein. Tutton, der sehr reines, geschmolzenes Metall zwischen 6° und 121° untersuchte, gibt folgende Beziehung für β zwischen 0° und t° an:

$$\beta_0^t \cdot 10^6 = 12{,}08 + 0{,}0064\ t.$$

Schulze[1362]) prüfte einen Kobaltstab mit 99,2% Co, 0,02% C, 0,03% Si, 0,26% Mn und 0,47% Fe und erhielt folgende Werte:

Temp. ° C =	20—100	100—200	200—300	300—400
$\beta \cdot 10^6$ =	12,55	13,57	14,37	15,11

Curzio[469]) fand zwischen 25° und 350°: $\beta_{25}^{350^0} = 18{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Volumenänderung im Gebiete der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung: Wahrer kubischer Ausdehnungskoeffizient (β'). In Fig. 3 sind die Ergebnisse der Versuche

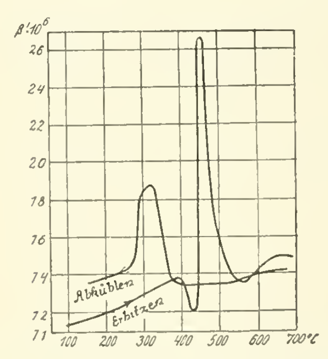


Fig. 3. Wahrer kubischer Ausdehnungskoeffizient von Kobalt nach Uffelmann[1656]).

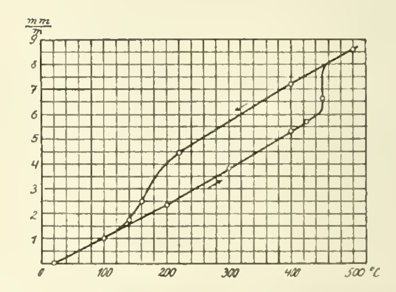


Fig. 4. Mittlere thermische Ausdehnung von Kobalt nach Schulze[1362]).

von Uffelmann[1656]) wiedergegeben. Man sieht, daß β' bis etwa 390° gleichmäßig ansteigt. Von da abfällt es steil ab und nimmt dann sprunghaft zu, um beim Umwandlungspunkt (etwa 450°) ein scharf ausgeprägtes Maximum zu erreichen. Beim Abkühlen liegt das Maximum der Unstetigkeit bei etwa 330°.

Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient. Schulze[1362, 1865, 1900]) fand an dem oben erwähnten Kobaltstab bis 400° für steigende und fallende Temperatur dieselben Ausdehnungswerte. Bei weiterer Steigerung der Tem-

peratur auf 451° tritt mit der Phasenumwandlung eine sprunghafte Längenänderung (Volumvergrößerung) auf, die — wie Fig. 4 zeigt — bereits bei 452° beendet ist. Wird von 500° an bei fallender Temperatur beobachtet, so beginnt die Rückumwandlung bei sehr viel tieferer Temperatur und ist erst bei etwa 100° beendet. In der Figur sind die Längenänderungen des untersuchten Stabes gegen die Temperatur aufgetragen.

Ganz entsprechende Kurven hatte Masumoto[1270]), der Entdecker der α-β-Umwandlung des Kobalts, schon früher bei vier Kobaltsorten verschiedener Reinheit erhalten. Die Temperaturen der plötzlichen Ausdehnung beim Erwärmen lagen bei den verschiedenen Proben zwischen 427 und 477° C, wobei die Temperatur von 477° dem reinsten Kobalt zukam; dies war aus reinstem Kobaltnitrat durch Überführung in $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, wiederholtes Umkristallisieren dieses Salzes, darauffolgende elektrolytische Abscheidung des Kobalts, Gießen in Stangenform, Anlassen bei 1100° und ganz allmähliche Abkühlung erhalten worden. Die plötzliche Kontraktion beim Abkühlen der Proben erfolgte bei 360—403°, wobei wieder die höchste Temperatur dem reinsten Kobalt entsprach.

Weitere Messungen der thermischen Ausdehnung im Gebiete der α-β-Umwandlung führte Wasserman[1864]) aus, und zwar an gewalztem Kobaltblech und an Kobalteinkristallen. Das kaltgewalzte Blech zeigt eine starke Ausdehnung zwischen 400° und 480°. Bei der Abkühlung geht aber nur ein kleiner Teil der Ausdehnung zurück, weil bei diesem Blech beim Abkühlen keine Rückumwandlung von β-Kobalt in α-Kobalt erfolgt. Erst wenn man das Blech auf Rekristallisationstemperatur erhitzt, ergeben sich beim Erwärmen und Abkühlen ähnliche Kurven, wie sie Masumoto und Schulze an ihren Materialien festgestellt haben (vgl. S. 97). Die Kobalteinkristalle verhalten sich fast genau wie das rekristallisierte Blech.

Raumänderungen beim Wechsel der Formart. Die diskontinuierliche Längenänderung beim α-β-Umwandlungspunkt beträgt nach Masumoto[1220]) $dl/l = 0{,}0008$, was einer Volumenvermehrung von 0,27% entspricht, während sich aus den Gitterkonstanten eine Volumenänderung von 0,36% berechnet (Sekito[1364]), Osawa[1655])).

Die ***Kompressibilität*** $\varkappa = 1/v_1 \cdot dv/dp$ (v = Vol. bei p kg, v_1 = Vol. bei 1 kg/cm²) wurde von Bridgman[1132]) an einem Metall mit 99,73% Co (warm gezogen; vgl. Tab. 39, S. 138) bei 30° u. 75° unter Drücken bis zu 12000 kg/cm² bestimmt.

Er fand bei 30°: $\Delta v/v_1 = -10^{-7}\,(5{,}39 - 2{,}1 \cdot 10^{-5}\,p)\,p$
bei 75°: $\Delta v/v_1 = -10^{-7}\,(5{,}47 - 2{,}1 \cdot 10^{-5}\,p)\,p$.

Hieraus berechnet sich (da $v = v_1 - \Delta v$): $\varkappa = 1/v_1 \cdot dv/dp = -10^{-7}\,(5{,}39 - 2 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-5}\,p)$ für 30° und $-10^{-7}\,(5{,}47 - 2 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-5}\,p)$ für 75°.

Die Anfangskompressibilitäten sind demnach für 30°: $-5{,}39 \times 10^{-7}$ und für 75°: $-5{,}47 \times 10^{-7}$; ferner ist die rel. Änderung von $\varkappa$ mit dem Druck, $1/\varkappa \cdot (\partial\varkappa/\partial p)_t = -0{,}78 \cdot 10^{-5}$ und die rel. Änderung von $\varkappa$ mit der Temperatur, $1/\varkappa \cdot (\partial\varkappa/\partial t)_p = +3{,}0 \cdot 10^{-4}$; die Kompressibilität nimmt also mit wachsendem Druck ab, mit steigender Temperatur aber zu.

Adams[1365]) gibt eine Darstellung der Beziehung von $\varkappa$ zu seinem Druckkoeffizienten für verschiedene Elemente.

Beziehungen zwischen Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizienten, Molvolumen und innerem Druck vgl. Richards[1183]).

Literatur S. 508.

Mechanische Eigenschaften

A. Kurtenacker-Brünn

Definitionen s. ds. Hdb. IV, 3, 2 S. A 135

Elastizität

Der *Elastizitätsmodul* E wurde von Tomlinson[296]) aus akustischen Messungen für nicht angelassenes Kobalt zu $E \cdot 10^{-3} = 20{,}05$, für angelassenes Metall zu $E \cdot 10^{-3} = 18{,}17$ kg/mm² berechnet. Honda[1012]) bestimmte an einem Metall mit 0,24% C, 0,14% Si, 1,4% Fe, 1,1% Ni bei Zimmertemperatur $E \cdot 10^{-3} = 20{,}78$ kg/mm².

Der Einfluß der Temperatur auf die Elastizität wurde von Walker[773]) untersucht. Er fand bei 11,2° $E \cdot 10^{-3} = 14{,}79$, bei 130° $E \cdot 10^{-3} = 14{,}71$ kg/mm². Die Form der Temperaturkurve hängt von der Art des Erhitzens ab.

In einem magnetischen Feld steigt die Elastizität eines in der Mitte belasteten Stabes mit zunehmender Feldstärke $\mathfrak{H}$ etwas an. Für $\mathfrak{H} = 500$ Oe*) beträgt die Zunahme von E je nach der Belastung 0,4—0,77% (Honda, Shimizu, Kusakabe[567]), Honda, Tanaka[1272])).

Torsionsmodul (*Gleitmodul*) G wurde von Honda[1012]) an dem erwähnten Material (s. oben) gemessen. Es ergab sich $G \cdot 10^{-3} = 4{,}80$—$7{,}75$ kg/mm². Drago[1013]) kam an einem Draht von 0,3 mm Durchmesser zu dem höheren Wert $G \cdot 10^{-3} = 9{,}17$.

Die Magnetisierung bewirkt eine geringe Steigerung des Torsionsmoduls, nämlich um etwa 3,1% bei einer Feldstärke von 800 Oe. (Honda, Shimizu, Kusakabe[567])).

Die *Schallgeschwindigkeit* in Kobalt beträgt 14,23, wenn ihr Wert in Luft von 0° gleich 1 gesetzt wird (Masson[98])).

Über den durch die chemischen Kräfte und die Kohäsion bewirkten inneren Druck vgl. Richards[1184]).

Angaben über die *innere Reibung* in festem Kobalt finden sich bei Drago[1013]).

Härte. Nach Copaux[628]) besitzt das Kobalt die Ritzhärte 5,5 nach der Mohsschen Skala (vgl. auch Žemčužny, Belynsky[710])). Da sich die Ritzhärtebestimmung aber für die Untersuchung der Metalle schlecht eignet, benutzt man zur Bestimmung des Härtegrades meist das Kugeldruckverfahren von Brinell (Eindruckhärte), dessen Prinzip bei „Eisen“ in diesem Handb. Bd. IV/3, 2. Teil, S. A 142 erläutert ist.

Kalmus und Harper[935]) stellten nach diesem Verfahren (Kugel von 1 cm Durchmesser und Belastung von 1587,6 kg) für kohlenstoffreies Kobalt, das etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann in eisernen Gußformen auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, im Mittel eine Härte von 124 Brinelleinheiten fest. Das Kobalt ist demnach bedeutend härter als gleichbehandeltes Eisen oder Nickel. Ein Kohlenstoffgehalt von 0,06—0,37% beeinflußt die Härte des Kobalts nicht wesentlich, auch hat Ausglühen bei 700° keine bedeutende Änderung der Härte zur Folge.

Ruer und Kaneko[867]) bestimmten die Härte von geschmolzenem, nachher gedrehtem und bei 1150° ausgeglühtem Kobalt (Kahlbaum) zu 132 Brinelleinheiten (Kugel von 5 mm Durchm., Belastung 300 kg).

---

*) Über die Bezeichnung Oe (Oersted) s. bei Magnetismus.

Nach Guillet und Cournot[1090]) beträgt die Brinellhärte des Kobalts bei Zimmertemperatur 174, beim Abkühlen auf — 190° (Temperatur der flüssigen Luft) steigt sie auf 222.

Sehr viel geringere Werte fand Nemilow[1974]) an Kobalt (Kahlbaum), nämlich (mit Kugel von 10 mm und 250 kg Belastung) für ein bei 900° geglühtes Metall 96,8 und für ein von 1200° abgeschrecktes Metall 83,8 B.E.

Kaltschmieden, bei dem das Metall (94% Co) um 3% gereckt wird, bewirkt eine Erhöhung der Kugeldruckhärte von 180 auf 280 Einheiten (Maurer[1131])).

Angaben über die Härte des Kobalts in anderen Einheiten findet man bei Kussmann und Scharnow[1534]), Kasé[1363]).

Festigkeit

Die *Zugfestigkeit* (σ_B) von Kobalt wurde von Kalmus und Harper[935]) an Stäben gemessen, die nach den Normen der International Association for Testing Materials abgedreht waren. Reines Kobalt mit 99,9% Co, das bis knapp über den Schmelzpunkt erhitzt, dann in Eisenformen gegossen, abgedreht und nicht angelassen wurde, ergab eine mittlere Zugfestigkeit von 24,2 kg/mm². Sie ist größer als die Zugfestigkeit von gleichbehandeltem, sehr reinen Eisen oder Nickel. Anlassen erhöht die Festigkeit um ein Geringes auf 26,0 kg/mm². Querschnittsverkleinerung und Dehnung sind gering. Die Fließgrenze (σ_S) liegt sehr nahe bei der Bruchgrenze. Walzen und Ziehen erhöhen die Zugfestigkeit sehr stark. Durch Ziehen in Drahtform erreicht man leicht Festigkeiten von über 70 kg/mm².

An Handelskobalt von 96,8—98,7% Co wurde festgestellt, daß Kohlenstoff die Festigkeit bedeutend erhöht. Proben mit etwa 0,25% C ergaben Festigkeiten von etwa 43 kg/mm², ohne daß freilich entschieden wäre, welcher Teil der Festigkeitszunahme auf die übrigen Verunreinigungen des Handelskobalts außer C zurückzuführen ist. Kohlenstoff und die übrigen Verunreinigungen des Handelskobalts bewirken auch Querschnittsverkleinerungen und Dehnungen von mehr als 20%.

Weitere Angaben über die Zugfestigkeit findet man bei Copaux[628]), Bridgman[1057]).

Die *Druckfestigkeit* des oben erwähnten nichtangelassenen reinen Kobalts beträgt im Mittel 86 kg/mm². Sie ist bedeutend größer als die von gleich behandeltem reinen Nickel oder Eisen. Die Quetschgrenze beträgt für das Kobalt 29,6 kg/mm². Anlassen verringert die Druckfestigkeit auf 82 kg/mm² und erhöht die Quetschgrenze auf 39,4 kg/mm².

Handelskobalt mit etwa 0,2—0,3% C besitzt nichtangelassen eine Druckfestigkeit von etwa 123 kg/mm², angelassen eine solche von 98 kg/mm². Die Quetschgrenze des Handelskobalts, nicht angelassen oder angelassen, ist um 5—10% kleiner als die des entsprechend behandelten reinen Kobalts (Kalmus, Harper[935])).

Thermische Eigenschaften

A. Kurtenacker-Brünn

Wärmeinhalt, Spezifische Wärme, Atomwärme

Bei tiefen Temperaturen

Die folgenden beiden Tabellen enthalten die von verschiedenen Autoren ermittelten Werte für die spezifischen Wärmen und die Atomwärmen des Kobalts bei tiefen Temperaturen:

Tabelle 23

Mittlere spezifische Wärme und Atomwärme des Kobalts unter 0°

Temp. ° C	Mittl. spez. Wärme c_{pm}	Mittlere Atomw. C_p	Material	Autor
—253 bis —196°	0,0207	1,22		Dewar[868])
—201,9 „ —201,7°	0,0329	1,94	Kobalt Kahlbaum	Simon, Ruhemann[1366])
Flüss. Luft — Raumtemperatur	0,0843	4,96	Co 97%, Ni 0,5%, Fe 1,9%, außerdem Cu, Pb, C, Zn vorhanden	Schmitz[590])
—188 bis + 20°	0,0828	4,88	Ohne Analyse	Richards, Jackson[774])
—190 „ + 17°	0,0818	4,83	Co 98,04%, Ni 1,62%, Fe 0,17%, Rückst. 0,04%	Schimpff[775])
— 79 „ + 17°	0,0942	5,56		
—182,4 „ + 15°	0,0822	4,85	sehr reines geschmolzenes Metall	Tilden[527])
— 78,4 „ + 15°	0,0939	5,54		
—182,4 „ —78,4°	0,0712	4,20		
— 79 „ 0°	0,0933	5,50	sehr reines Metall	Göbl[805])

Tabelle 24

Wahre spezifische Wärmen und Atomwärmen nach Schimpff[775])
(Analyse des Materiales s. Tab. 23)

Temp.	Wahre spez. Wärme c_{pw}	Wahre Atomwärme C_{pw}	C_{vw}
—201,8	0,0329	1,94*)	
—150	0,0672	3,96	
—100	0,0809	4,77	4,71 (vgl. [900]))
— 50	0,0914	5,39	
0	0,0988	5,83	5,73 (vgl. [900]))
+ 50	0,1030	6,08	

*) Wert von Simon, Ruhemann aus Tab. 23.

Die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme ist bis auf die unten angeführte Abweichung durch eine Debye-Funktion darzustellen. Die charakteristische Temperatur Θ ist nach Simon und Ruhemann[1366]) $\Theta = 383$; der von Dewar gefundenen Atomwärme entspricht $\Theta = 347$; die Zahlen von Richards und Jackson[774]) führen zu noch kleinerem Θ (vgl. auch S. 142).

Nach Simon[1273]) besteht eine kleine Abweichung der Atomwärmen von den Debye-Werten. Die Abweichung erreicht bei 95° absol. ein Maximum und verschwindet bei höheren Temperaturen. Zur Erklärung der Abweichung wird angenommen, daß bei Kobalt wie bei anderen einatomig kristallisierenden Substanzen zwei energetisch etwas verschiedene Atomzustände bestehen. Die Energiedifferenz der beiden Quantenzustände beträgt bei Kobalt 0,4% der Gitterenergie.

Bei mittleren und höheren Temperaturen

Tabelle 25

Mittlere spezifische Wärme bei 0—630°

Temperatur	Mittl. spez. Wärme, c_{pm}	Autor	Material
Raumtemperatur bis 100°	0,1067	Regnault[126])	
	0,1030	Tilden[591])	reines geschmolzenes Kobalt.
	0,1030	Schimpff[775])	vgl. Tab. 23
	0,104	Copaux[628])	Zusammensetzung bei „Dichte" S. 103 angegeben.
	0,1041	Göbl[805])	reines Kobalt.
	0,1053	Kalmus, Harper[935])	99,73 %Co, 0,14% Fe, 0,019% S, 0,040% Si, frei von Ni, C, Ca, P.
	0,1056	Drisko[937])	wie bei Kalmus, Harper.
	0,1071	Waterman[451])	
	0,1079	Schmitz[590])	vgl. Tab. 23.
0—185°	0,1047	Tilden[591])	reines geschmolzenes Metall.
—350	0,1087		
—435	0,1147		
—550	0,1209		
—630	0,1234		
18—112,4°	0,1048	Schübel[900])	Material von Schimpff, Tab. 23.
—304	0,1105		
—400	0,1145		
—420	0,1175		
—453	0,1167		
—514	0,1194		
—630	0,1244		

Weitere Werte in Tab. 27.

Tabelle 26

Wahre spezifische Wärme und Atomwärme nach Schübel[900])

Temperatur	= 50	100	200	300	400	500
Wahre spez. W., c_{pw}	= 0,1032	0,1074	0,1140	0,1210	0,1288	0,1380
Atomwärme C_{pw}	= 6,09	6,34	6,73	7,08	7,60	8,14
C_{vw}	=	6,18	6,50	6,76	7,17	7,58

In den Tabb. 25, 26, 27 ist eine Auswahl von Zahlenwerten für die spezifischen Wärmen und den Wärmeinhalt von Kobalt bei Temperaturen über 0° zusammengestellt. Man sieht, daß schon die Bestimmungen zwischen 0 und 100° bedeutende Abweichungen aufweisen. Der von Schmitz (Tab. 25) erhaltene Wert 0,1079 ist um etwa 13% größer als der Wert von Wüst und Mitarbeitern (0,0952 in Tab. 27). Die Ursache der Abweichungen ist nicht sicher festzustellen.

Die ausführlichsten, einen großen Temperaturbereich umfassenden Messungen haben Pionchon[297]) (0—1150°), Wüst, Meuthen und Durrer[991]), Göbl[805]) und Umino[1271, 1361]) (0—1600°) ausgeführt.

Nach Pionchon[297]) ist der Wärmeinhalt q des Kobalts durch folgende Gleichungen wiederzugeben:

Zwischen 0 und 890° C: $q = 0{,}10584\,t + 0{,}0_4\,228667\,t^2 + 0{,}0_7\,219427\,t^3$,

„ 890 „ 1150° C: $q = 0{,}124\,t + 0{,}0_4\,4\,t^2 - 14{,}8$.

Literatur S. 508.

Tabelle 27

Wärmeinhalt (q), mittlere (c_{pm}) und wahre (c_{pw}) spezifische Wärme von Kobalt bei 0—1600° C

Temper. t° C	Wüst, Meuthen, Durrer[991] q(t—0°)	c_{pm} 0—t°	c_{pw} bei t°	Umino I[1271] q(t—0)	c_{pm} 0—t°	c_{pw} bei t°	Umino II[1361] q(t—0)	c_{pm} 0—t°	Göbl[805] c_{pm} 0—t°	c_{pw} bei t°
100	10,01	0,0952	0,0993	10,89	0,1089	0,110	10,77	0,1077	0,1041	0,106
200	19,46	0,0993	0,1073	22,14	0,1107	0,114	21,84	0,1092	0,1055	0,113
300	30,91	0,1033	0,1154	33,73	0,1124	0,118	33,31	0,1110	0,1090	0,121
400	42,72	0,1073	0,1235	45,79	0,1145	0,128			0,1137	0,132
450				52,19	0,1160	0,135	51,94	0,1154		
470				55,10	0,1172		54,77	0,1165		
500	55,98	0,1114	0,1316	59,27	0,1185	0,135	58,56	0,1171	0,1200*)	0,145*)
600	69,03	0,1154	0,1396	72,81	0,1214	0,140	71,55	0,1193	0,1206	0,136
700	83,31	0,1195	0,1477	87,59	0,1251	0,150			0,1270	0,148
800	99,17	0,1235	0,1558	103,84	0,1298	0,160	99,40	0,1243	0,1279	0,160
900	114,82	0,1275	0,1639	120,3	0,1337	0,170	114,6	0,1273	0,1319	0,172
950	123,03	0,1295	0,1679	129,4	0,1362					
1000	135,87			137,8	0,1378	0,181	130,7	0,1307	0,1362	0,184
1050	146,97									
1100	161,30	0,1465	0,1424	156,5	0,1423	0,199	146,3	0,1330		0,270
1150				167,4	0,1456	0,213	155,3	0,1350	0,1435**)	
1200	175,60	0,1463	0,1454	177,1	0,1475	0,203	163,7	0,1364		0,172†)
1300	190,31	0,1463	0,1483	198,3	0,1526	0,213	181,9	0,1399		
1400	204,37	0,1465	0,1512	221,0	0,1579	0,225			Reines Metall	
1500	278,11	0,1857	0,1472							
1520				314,7	0,2067	0,265	Flüssiges Kobalt		*) für 508°	
1550				322,2	0,2079	0,265			**) für 1110°	
1570				327,0	0,2083	0,265			†) über 1112°	
1600	292,93	0,1833	0,1472							
	Kobalt Kahlbaum reinst ohne Analyse			Kobalt mit 98,1% Co, 0,19% Cu, 0,43% Fe, 1,21% Si, 0,016% S, 0,019% P.			Elektrolyt-Co 0,0607% Fe, 0,009% S, 0,003% P, 0,913% Al.			

Für die wahre spezifische Wärme werden die nachstehenden Gleichungen angegeben:

Von 0 bis 890° C: $c_w = 0{,}10584 + 0{,}0_4457334\,t + 0{,}0_7658281\,t^2$
„ 890 „ 1150° C: $c_w = 0{,}124 + 0{,}0_48\,t$.

Für die von Wüst und Mitarbeitern festgestellten Zahlenwerte, die auszugsweise in Tab. 27 aufgenommen sind, gelten folgende Beziehungen:

Wärmeinhalt $q = m + nt + ot^2$,
Mittlere spez. Wärme $c = mt^{-1} + n + ot$,

worin für m, n und o einzusetzen sind:

	m	n	o
Zwischen 0 und 950° C	—	0,09119	$40{,}77 \cdot 10^{-6}$
„ 1100 und 1478° C	22,00	0,11043	$14{,}57 \cdot 10^{-6}$
„ 1478 und 1600° C	57,72	0,14720	—

In den Figg. 5, 6, 7 sind die Ergebnisse von Pionchon, Wüst und Mitarbeitern, Göbl und Umino graphisch dargestellt. Zum Vergleiche sind in die Figuren auch einige von anderen Autoren bestimmte Punkte eingetragen.

Die einzelnen Kurven weichen voneinander in mancher Hinsicht sehr stark ab. Wüst und Mitarbeiter beobachteten bei ihren Messungen keinerlei Unstetig-

Literatur S. 508.

keit in der Nähe des α-β-Umwandlungspunktes von Kobalt. Die Existenz einer zweiten Form des magnetischen Kobalts übersahen sie deshalb vollständig. Wie Umino feststellte, kommt der Umwandlungspunkt auf den Kurven des Wärmeinhaltes und der mittleren spezifischen Wärme tatsächlich nur wenig zum Ausdruck, dagegen äußert er sich auf der Kurve der wahren spezifischen Wärme durch ein scharf ausgeprägtes Maximum in der Nähe von 470° C (Fig. 6). Nach Göbl liegt die Unstetigkeit bei 508°, nach Pionchon erst bei 890°. Wie S. 97 angegeben, kommt Cardwell[1531]) auf Grund optischer und anderer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die α-β-Umwandlung des Kobalts unter Umständen statt in der Nähe von 470° erst bei 850° stattfindet. Vielleicht ist die Deutung der Versuche von Pionchon in dieser Richtung zu suchen.

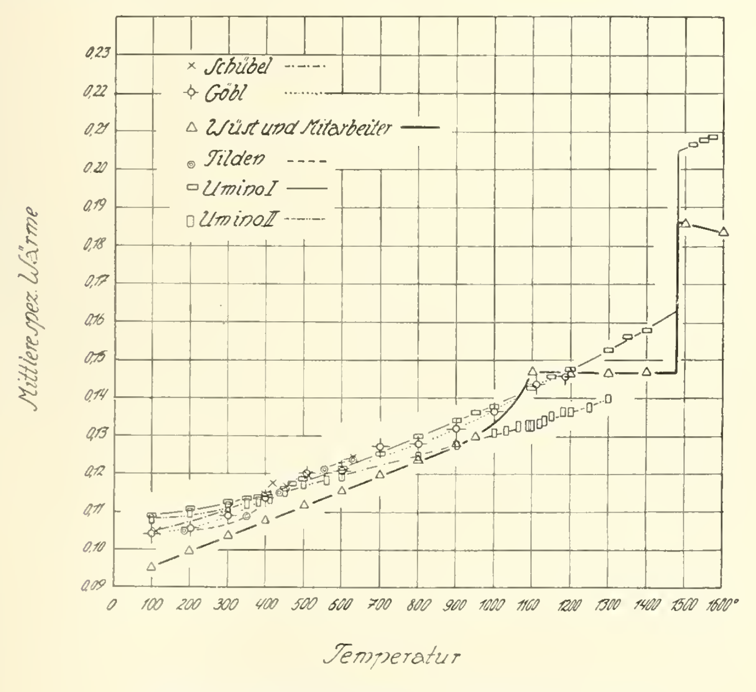


Fig. 5. Mittlere spezifische Wärme von Kobalt.

Der magnetische Umwandlungspunkt des Kobalts kommt auf den Kurven von Wüst und Mitarbeitern und auf denen von Umino in durchaus verschiedener Art zum Ausdruck. Bei Wüst weisen die Kurven des Wärmeinhaltes und der mittleren spezifischen Wärme bei etwa 1100—1125° scharfe Knicke auf, die wahre spezifische Wärme fällt zwischen 950° und 1100° sehr stark ab. Bei Umino ist der Curie-Punkt auf den Kurven des Wärmeinhaltes und der mittleren spezifischen Wärme nur schwach angedeutet, die Kurve der wahren spezifischen Wärme besitzt dagegen nach Umino bei etwa 1150°, nach Göbl bei 1102° C ein auffallendes Maximum, ähnlich wie es von vielen Forschern im magnetischen Umwandlungspunkt des Eisens beobachtet wurde (vgl. Bd. IV/3, 2. Teil, S. A 186). Die Werte für die spezifische Wärme des paramagnetischen Kobalts liegen nach Umino im Gegensatz zu den Befunden von Wüst und Göbl auf der Verlängerung der Kurve des β-Kobalts.

Literatur S. 508.

Beim Schmelzpunkt des Kobalts (1478° C) nehmen Wärmeinhalt und mittlere spezifische Wärme plötzlich zu. Auf der Kurve der wahren spezifischen Wärme äußert sich der Schmelzpunkt bei Wüst in einem plötzlichen Absinken, bei Umino in einem plötzlichen Ansteigen der Kurve. Das flüssige Kobalt müßte also nach Wüst eine kleinere, nach Umino eine größere spezifische Wärme besitzen als das feste Metall. Was richtig ist, läßt sich gegenwärtig nicht entscheiden (vgl. die ähnlich widersprechenden Befunde bei Eisen Bd. IV/3, 2, A 188).

Einen Vergleich der spez. Wärmen von Co, Ni, Fe mit den spez. Wärmen der Metalle der Platingruppe findet man bei Jaeger[1826]).

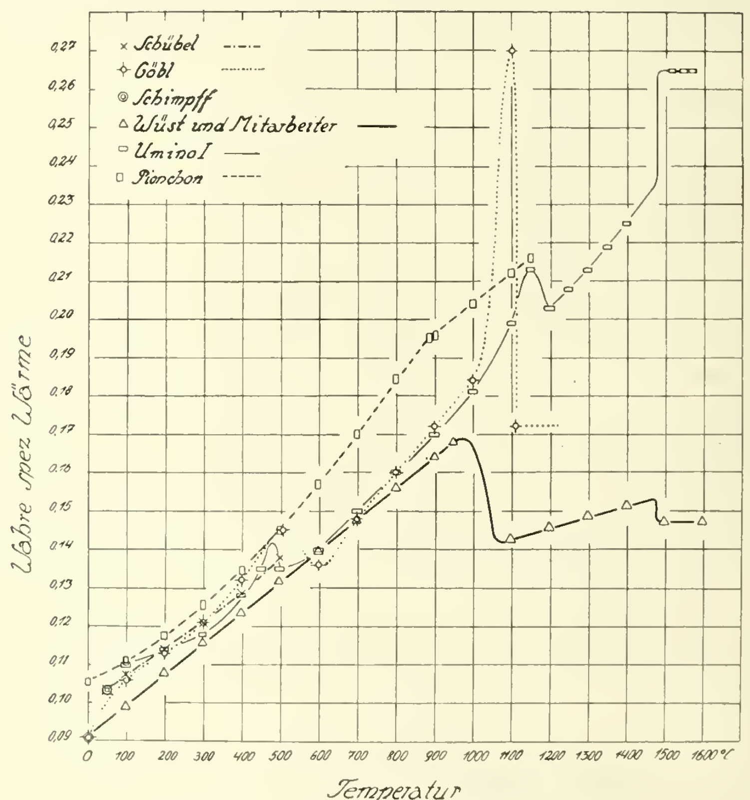


Fig. 6. Wahre spezifische Wärme von Kobalt.

Die ***Entropie*** S pro Grammatom Kobalt bei 25° C beträgt nach Lewis u. Mitarb.[975, 1091]) S = 7,2 cal/Grad, Ulich[1657]) berechnet aus den Messungen der spez. Wärme von Simon und Ruhemann S = 6,75 cal/Grad.

Wärmetönungen bei Änderung der Formart. Sie ergeben sich aus den Unterschieden im Wärmeinhalt oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur.

Für die *α-β-Umwandlung* fand Cardwell[1531]) fast keine Wärmetönung, Umino berechnet aus seinen oben besprochenen Untersuchungen die Umwandlungswärme zu 1,01 bzw. 1,08 cal/g, im Mittel also zu 1,05 cal/g. Über den thermischen Effekt der α-β-Umwandlung auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve vgl. Masumoto S. 96. Wegen der Änderung der Entropie bei der Umwandlung vgl. Dehlinger[1757]).

Literatur S. 508.

Für die *magnetische Umwandlung* liegen qualitative Beobachtungen von Shukow[742]) vor, der eine geringe Wärmetönung feststellte, wogegen Wahl[771]) auf der Abkühlungskurve keinen thermischen Effekt fand. Nach Honda[869]), der eine verfeinerte Meßmethode anwandte, ist die Wärmeerscheinung bei gegossenem Kobalt größer als bei ausgeglühtem. Die Wärmetönung beginnt beim Erhitzen und endet beim Abkühlen bei viel tieferer Temperatur als die magnetische Umwandlung.

Umino[1361]) fand für verschiedene Kobaltsorten übereinstimmend eine Umwandlungswärme von 2,00 cal/g, Wüst und Mitarbeiter[991]) kommen aber zu dem durchaus abweichenden Wert 14,70 cal/g. Zieht man in Betracht, daß bei

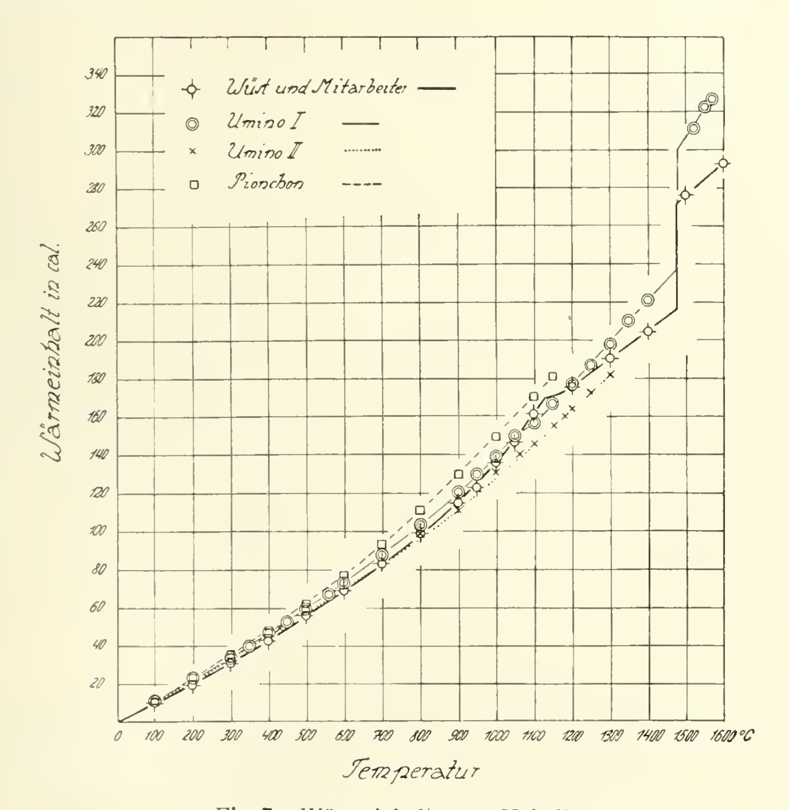


Fig. 7. Wärmeinhalt von Kobalt.

den allotropen Umwandlungen des Eisens Wärmetönungen von 1 bis höchstens 6 cal/g festgestellt worden sind (s. Bd. IV/3, 2, A 180), so muß der Wert von Umino als der wahrscheinlichere bezeichnet werden.

Über die Berechnung der Umwandlungswärmen vgl. ferner Maydel[1535]).

Für die *Schmelzwärme* kommen Wüst, Meuthen und Durrer[991]) zu dem Wert 58,23 cal/g, Umino[1271]) findet 67,0 cal/g. Nach der Regel von Richards berechnet sich die Schmelzwärme aus der absoluten Schmelztemperatur T_{Sm} zu

$$\frac{2,1 \cdot T_{Sm}}{59} = 68 \text{ cal/g}.$$

Literatur S. 508.

Das ***Wärmeleitungsvermögen*** λ eines Kobalts mit 0,24% C, 1,4% Fe, 1,1% Ni und 0,14% Si bei etwa 30° wurde von Honda[1012]) zu λ = 0,1653 cal/cm. sec. Grad bestimmt. Masumoto[1367]) erhielt für Kobalt mit 0,20% Fe, 0,22% C, 0,003% P, 0,034% S, 0,032% Si, 0,050% Al und Spuren Ni und Mn λ = 0,1299.

Optische Eigenschaften

A. Kurtenacker-Brünn

Farbe: Das reine, aus der Schmelze gewonnene, oder elektrolytisch abgeschiedene und dann polierte Kobalt ist glänzend weiß, von dem Nickel durch einen schwach bläulichen Schimmer unterschieden (Kalmus u. Mitarb.[935]), vgl. auch Nagaoka, Honda[548]), Copaux[628])).

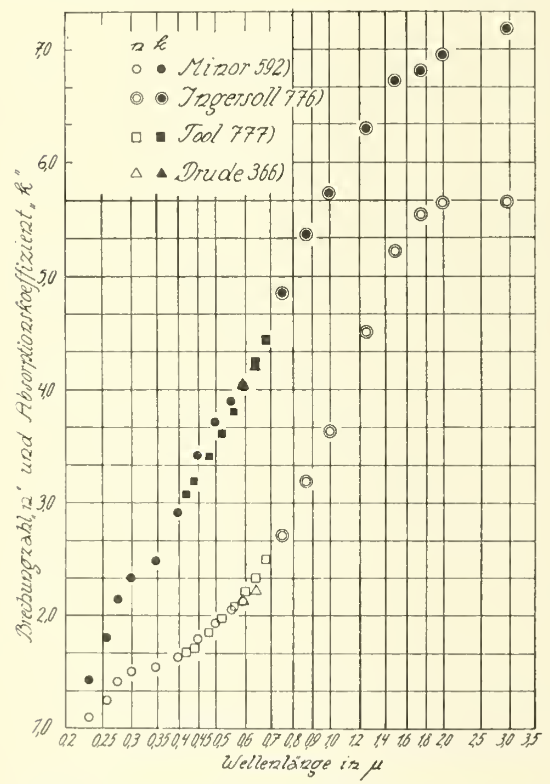


Fig. 8. Brechungszahlen n und Absorptionskoeffizienten k von Kobalt.

Das bei niedriger Temperatur durch Reduktion aus dem Oxyd gewonnene Metall ist lichtgrau gefärbt, das sehr fein verteilte pyrophorische Kobalt ist ein dunkelgraues bis schwarzes Pulver (vgl. S. 94).

Brechung, spektrale Absorption, Reflexion: Zur Bestimmung dieser Größen kommen zwei Verfahren in Betracht, nämlich die Messung im durchgehenden Licht und die Messung im reflektierten Licht. Näheres darüber sowie über die Bezeichnungen und die gegenseitigen Beziehungen der optischen Konstanten vgl. Bd. IV, 3, 2, A 200.

Messungen im durchgehenden Licht führten Du Bois und Rubens[344]) an dünnen Schichten von elektrolytisch abgeschiedenem Metall aus. Sie erhielten folgende Werte für die Brechungsexponenten n:

λ = 671	644	589	486	431 mμ
n = 3,22	3,10	2,79	2,39	2,10

Die Zahlen sind niedriger und ungenauer als die unten angeführten, im reflektierten Licht erhaltenen Werte.

Über die optischen Eigenschaften dünner Filme von Kobalt vgl. ferner Skinner, Tool[711]).

Über anomale Dispersion vgl. Kundt[194]).

Eine Auswahl von Messungsergebnissen im reflektierten Licht ist in den Figg. 8, 9 graphisch dargestellt. Man sieht, daß die einzelnen Beobachtungen

recht gut zueinander stimmen. Die Reflexion im kurzwelligen Licht hängt sehr von der Reinheit der Oberfläche und ihrem Politurzustand ab. Coblentz und Stair[1536]) meinen, daß ihre kurzwelligen Reflektionswerte zu klein seien, weil die Oberfläche des Metalles nicht ganz tadellos war.

Bestimmungen der optischen Konstanten des Kobalts wurden ferner ausgeführt von Quincke[211]) (zwischen 431 und 656 mμ), Knoblauch[286]), Zakrzewski[778]) (im Gelb und Ultrarot), Messungen der Reflexion zwischen 585 und 1800 Å vgl. Gleason[1746]). Eine Diskussion über die Ursachen der Unstimmigkeiten in den Messungen einzelner älterer Autoren findet man bei Wheeler[870]).

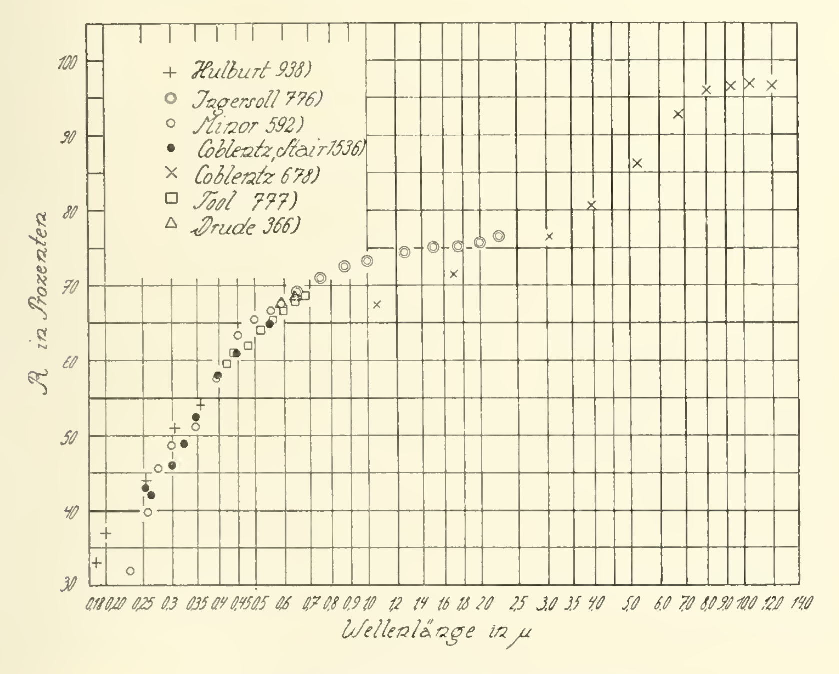


Fig. 9. Spektrale Reflexion R von Kobalt.

Die ***Gesamtstrahlung E*** des Kobalts zwischen 672 und 1590° abs. läßt sich nach Utterback[1537]) (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, A 204) von 672—1320° abs. durch $E = C_3 T^{5,20}$ von 1380—1590° abs. durch $E = C_4 T^{4,62}$ darstellen. Der Exponent von T ändert sich beim Curiepunkt (1360° abs.) sprunghaft. Die Messungsergebnisse sind im Original auch durch eine Zeichnung wiedergegeben.

Relativwerte der *spektralen Energieverteilung* bei verschiedenen Temperaturen sind von Greenslade[1048b]) angegeben.

Die ***magnetooptischen Effekte*** (Faraday-Kundt- und Kerr-Effekt) sind beim Kobalt ähnlich wie beim Eisen (vgl. Bd. IV 3, 2, A 205). Eine Zusammenstellung der das Kobalt betreffenden Literatur findet man in Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 58, S. A 112; Messungsergebnisse in Int. Crit. Tab. VI, 435.

Literatur S. 508.

Magnetische Eigenschaften

L. Engel-Berlin

Übersicht

Die zur Charakterisierung ferromagnetischer Stoffe gebräuchlichen Größen und ihre Beziehungen zueinander sind bei „Eisen" Bd. IV, 3, 2 S. A 210 zusammengestellt. Es werden in diesem Abschnitt vorwiegend die Versuchsergebnisse mitgeteilt, während die Theorie der magnetischen Erscheinungen bei „Kobaltatom" S. 69 behandelt ist.

Die Einheit der Feldstärke wird neuerdings nicht mehr als „Gauß", sondern als „Oersted" (Oe.) bezeichnet.

$\mathfrak{H}$ = äußere Feldstärke; $\mathfrak{H}_i$ = wirksame Feldstärke; $\mathfrak{J}$ = Magnetisierungsintensität/ccm; σ = Spez. Magnetismus/g; χ = Massensuszeptibilität; $\varkappa$ = Volumsuszeptibilität; $\mathfrak{B}$ = Induktion/ccm; μ = Permeabilität; $\mathfrak{B}_r$ = Remanenz; $\mathfrak{H}_c$ = Koerzitivkraft; E = Hysteresisverlust in Erg/cm³. Zyklus.

Das magnetische Verhalten des Kobalts ist — wie bereits am Ende des 18. Jahrhunderts bekannt war — dem des Eisens sehr ähnlich; Kobalt ist „ferromagnetisch". Während aber das ferromagnetische kubisch-raumzentrierte α-Eisen bei $\sim 768^0$ (Curiepunkt) in das ebenfalls kubisch-raumzentrierte, aber paramagnetische β-Eisen übergeht, sind sowohl hexagonales α-Kobalt (beständig bis zum Umwandlungspunkt zwischen 450 und 500⁰) wie kubisches β-Kobalt (beständig oberhalb 450 bis 500⁰) ferromagnetisch, und erst oberhalb 1100⁰ tritt die paramagnetische Form des Elementes auf.

Da die Umwandlung α-Co $\rightleftarrows$ β-Co nach beiden Richtungen mit sehr großen Verzögerungen verläuft (vgl. S. 97), so sind möglicherweise zahlreiche Beobachtungen an undefinierten Gemischen von α- und β-Co vorgenommen, da diese Verhältnisse erst neuerdings bekannt und nur selten ausreichend berücksichtigt wurden. Hierauf mag ein Teil der Abweichungen zwischen verschiedenen Beobachtungen zurückzuführen sein; z. T. aber sind sicher auch Verunreinigungen unbekannter Natur für solche Unterschiede verantwortlich, wobei zu bemerken ist, daß Eisen und Nickel, die mit Kobalt Mischkristalle bilden, weniger stark das magnetische Verhalten beeinflussen, als solche Elemente (As, S, Al), die die Bildung neuer Strukturelemente veranlassen.

Magnetische Eigenschaften bei Zimmertemperatur

Magnetisierungs- und Induktionskurve, Permeabilität, Suszeptibilität, Sättigung

Schwache Felder bis 1000 Oersted

Eine Auswahl von *Magnetisierungskurven* ist in Fig. 10 dargestellt; man sieht, daß die verschiedenen und verschieden behandelten Materialien weit auseinanderliegende Werte ergeben.

Nagaoka und Honda[10]) zeigten an sehr unreinem Material (93% Co), daß gegossenes Kobalt bei gleicher Feldstärke bedeutend größere $\mathfrak{J}$-Werte zeigt (magnetisch weicher ist) als ausgeglühtes Metall. Diese Feststellung wurde bestätigt von Honda und Shimizu[19]), die aber keine Angaben über ihr Material machen. An sehr reinem Kobalt (0,2% Fe, 0,22% C, 0,003% P, 0,034% S,

---

Literatur S. 135.

0,032% Si, 0,05% Al), das gegossen, dann 40 Minuten bei 800° angelassen und langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt war, fand Masumoto[75]) die dargestellten Werte; sie schließen sich bei höheren Feldstärken gut an die Messungen von Kalmus und Blake[52]) an, welche ihr Kobalt (0,033% Fe, 0,097% Si, 0,122% C, 0,005% P, 0,02% S) gegossen und mehrere Stunden bei 500° ange-

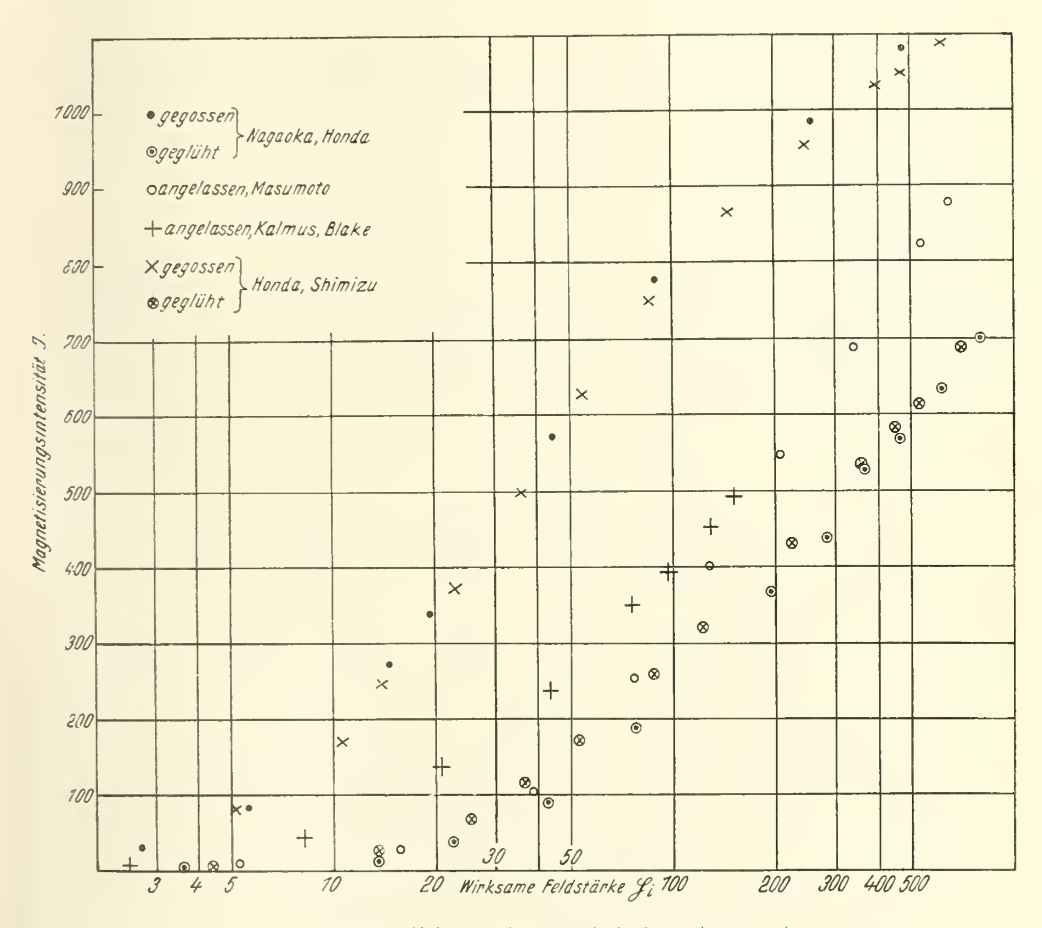


Fig. 10. Magnetisierungskurven bei Raumtemperatur.

lassen hatten. Im Gegensatz hierzu fand Samuel[80]) an zwei Stäben H und K (1,33 und 1,5% Fe und ∼0,1% sonstige Verunreinigungen), die in gleicher Weise ausgeglüht und langsam gekühlt waren, recht verschiedene Werte, sowohl für die gewöhnliche, wie für die ideale (umkehrbare) Magnetisierungskurve. (Fig. 11.) (Vgl. Bd. IV, 3, 2 S. A. 224.) Auch Mc Corkle[67]) fand für einen bei 1100° ausgeglühten Kobaltdraht (0,14% Fe, 0,01% S, 0,09% C, 0,02% Si) in Feldern unter 20 Oe nur geringe Unterschiede zwischen der gewöhnlichen und der idealen Magnetisierungskurve.

Für die *Volumsuszeptibilität* $\varkappa$ der chemisch und thermisch am besten definierten Kobaltproben berechnen sich die Werte der Tab. 28.

Literatur S. 135.

Tabelle 28

$\varkappa$ für Kobalt von Masumoto (M) und Kalmus-Blake (KB)

$\mathfrak{H}_i$ =	5,3	15,8	38,7	76,4	128	207	340	529	637
$\varkappa_M$ =	1,58	1,69	2,72	3,32	3,13	2,64	2,02	1,55	1,37
$\mathfrak{H}_i$ =	2,5	8,2	20,7	43,2	75,9	97	129	151,2	
$\varkappa_{KB}$ =	3,4	4,92	6,6	5,55	4,62	4,05	3,5	3,36	

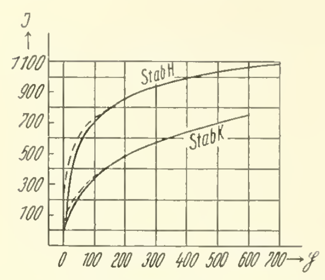


Fig. 11. Magnetisierungskurven (s. Text).
——— gewöhnliche Magnetisierung
— — — ideale Magnetisierung

Als Anfangssuszeptibilität geschmolzenen, geglühten und langsam gekühlten Elektrolytkobalts (Heraeus) gibt Fricke[109]) 6,93 an; Panebianco[44]) fand in Feldern von 0 bis 0,47 Oe: $\varkappa = 3{,}0$ bis 3,7.

Starke Felder

Zur Orientierung über den Verlauf der Magnetisierungs- und Induktionskurve seien einige Messungsreihen angeführt.

Tabelle 29

J, $\mathfrak{B}$, σ, μ, $\varkappa$ für starke Felder

	$\mathfrak{H}_i$ (Oe)	$\mathfrak{B}$	J	μ	$\varkappa$
Nach Ewing und Low[3])	1350	1600	1260	12,73	0,93
	4040	18870	1280	4,98	0,32
	8930	23890	1290	2,82	0,14
	14990	30210	1310	2,10	0,09

Bei 22° nach Stiefler[32])

$\mathfrak{H}_i$ =	725	1955	2985	3450	3955	4270
σ =	102,4	139,6	149,1	153,2	154,6	155,2
$\chi = \sigma/\mathfrak{H}$ =	0,141	0,071	0,050	0,045	0,039	0,036

Sättigungsintensität. Die Untersuchung der Magnetisierung in starken Feldern verfolgt vielfach das Ziel, die Sättigungsintensität $\mathfrak{J}_\infty$ oder $\sigma_\infty = \mathfrak{J}_\infty/d$ (d = Dichte) zu ermitteln. Weil nach Weiss[27]) für genügend hohe Feldstärken eine lineare Abhängigkeit der spez. Magnetisierung σ von $1/\mathfrak{H}^2$ zu erwarten ist, erhält man σ_∞ oder $\mathfrak{J}_\infty$ am sichersten, wenn man σ als Funktion von $1/\mathfrak{H}^2$ aufträgt.

Fig. 12. Magnetisierung in starken Feldern.

An einem reinem Kobalt (von Merck, Zusammensetzung nicht angegeben) fand Weiss[27]) die in Fig. 12 dargestellten Ergebnisse. Hiernach ist gegossenes Kobalt (Kurve 3) am stärksten magnetisierbar (weich) und zeigt die erwähnte Linearbeziehung; durch mehrständiges Erhitzen auf 1100 bis 1200° wird es härter (Kurven 1 und 2) und bleibt so bei längerem Lagern; wird es dann aber auf 500° erhitzt (7 St.), so wird es wieder etwas weicher (Kurve 1′); es gelingt aber durch Wärmebehandlung nicht, den Zustand des ursprünglichen, gegossenen Materiales wieder zu erreichen. Bei den geglühten Proben reichten die angewandten Feldstärken nicht aus, um in das lineare Gebiet zu gelangen.

Literatur S. 135.

Droz[28]), der mit dem Weissschen Material arbeitete, konnte zeigen, daß auch für gegossenes Kobalt die Linearbeziehung nur für $\mathfrak{H}_i < 4280$ Oe gilt; trotzdem streben aber auch die übrigen Kurven dem für Gußkobalt geltenden Sättigungswerte zu.

Die bisher bestimmten Sättigungswerte sind in Tab. 30 zusammengestellt, in der die geklammerten Zahlen mit Hilfe der mittleren Dichte 8,8 berechnet sind. Hiernach dürfte $\mathfrak{J}_\infty = 1410 - 1422$ zu setzen sein. Daß einige Zahlen stark abweichen, ist möglicherweise auf die Zusammensetzung (Gase ?) zurückzuführen, oder auf verschiedenen Gehalt der Proben an α- und β-Kobalt. Diese Auffassung wird durch die Erfahrungen Blochs[33]) gestützt, welcher bis 700° aufwärts für σ_∞ starke unreproduzierbare Abhängigkeit von der thermischen und magnetischen Vorbehandlung fand, während oberhalb 700°, wo also sicher β-Kobalt vorhanden ist, reproduzierbare Werte erhalten wurden.

Magnetonenzahl. (Vgl. hierzu „Theorie des Magnetismus S. 49.) Die Bestimmungen von σ_∞ ($\mathfrak{J}_\infty$) sind mehrfach zur Berechnung der Zahl n der Weiß-Magnetonen verwendet worden. Weiss und Forrer[85, 91]) fanden für Elektrolytkobalt, das geschmolzen und (nach langsamer Abkühlung auf 550°) abgeschreckt war, n = 8,60; sie schließen, daß kubisches β-Co vorliegt (vgl. S. 102), weil sie aus den kubisch kristallisierenden Fe-Co-Legierungen durch Extrapolation n = 8,67 erhalten hatten. Aus den Messungen von Kaya[81]) an Einkristallen wird 8,49 berechnet. Vgl. auch Weiss, Forrer, Birch[90]) und Bloch[33]).

Tabelle 30

Sättigungswerte J_∞ und σ_∞ für Raumtemperatur

Material, Behandlung	t° C	σ_∞	d	J_∞	Autor
Co (Merck) in N_2 geschmolz. . .	17	162 ± 1	8,72	1412	Weiss[27])
Co (Merck) in N_2 geschmolz. . .	—	161,8	,,	1410	Droz[28])
Co (Kahlbaum) rein	22	161,0	8,8	(1421)	Stiefler[32])
	17	165,5	8,8	(1457)	Preuss[40])
Co (99%) in Vac. geschmolz. . .	20	(171)	8,8	1504	Williams[51])
Co (Heräus) geschmolz., gegl., langsam gekühlt	—	(147,8)*)	8,8	1300*)	Fricke[109])
Co-Einkristall in Richtung [0001]	26	(161,8)**)	8,8	1422**)	Kaya[81])
Elektrolyt-Co***), gegossen . . .	15	159	8,8	(1399)	Weiss, Forrer
,, ,, geglüht . . .	15	163,3	8,8	(1438)	,, ,, [85])

*) Extrapoliert.
**) Bei $\mathfrak{H}_i = 9016$ Oe.
***) 99,74% Co, 0,04% Ni, 0,06% Fe, 0,05% Cu, 0,08% Pb, 0,03% Al.

Über Magnetonenzahlen in ferromagnetischen Legierungen s. Forrer[93]) und Wolf[101]).

Angaben über den *Einfluß der Zeit* auf Magnetisierungsvorgänge bei Luthe[47]), Asmus[25]), Wwedensky, Theodortschick[61]), Strutt[97]); dieser hat mit Frequenzen von 4,7 — 7,5 × 10^6 Hertz eine Zunahme der Permeabilität von 11,0 auf 12,1 festgestellt.

Einkristalle

Kaya[81]) stellte hexagonale α-Einkristalle her, indem er Elektrolytkobalt (0,116% Fe, 0,012% Si, 0,048% Mn, 0,01234% P, 0,010% S, 0,01% C, Spuren Ni) aus der Schmelze in bekannter Weise erstarren ließ und in der Nähe des Umwandlungspunktes langsam abkühlte. Die magnetischen Messungen sind mit

Rotationsellipsoiden ausgeführt, deren Rotationsachsen den Kristallrichtungen [10$\bar{1}$0] und [0001] entsprechen. Die Ergebnisse sind in Fig. 13 dargestellt; diese läßt erkennen, daß die Richtung der stärksten Magnetisierbarkeit der sechszähligen Symmetrieachse [0001] entspricht. In der Basisebene (0001) ist die Magnetisierbarkeit nach den Hauptachsen [10$\bar{1}$0] und [11$\bar{2}$0] sehr viel schwächer als in [0001] und so weitgehend gleich, daß die Kurven in Fig. 13 kaum unterscheidbar sind. — Wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes mit der Achse [0001] einen von 0° oder 90° verschiedenen Winkel einschließt, erfolgt die Magnetisierung nicht parallel zum äußeren Feld. In Fig. 14 ist der Höchstwert der

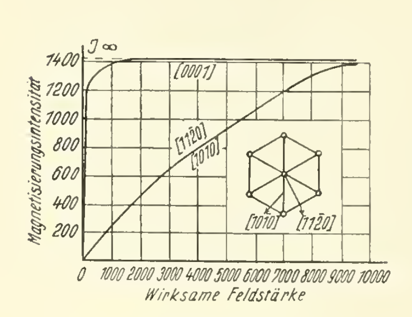


Fig. 13. Magnetisierung von Einkristallen.

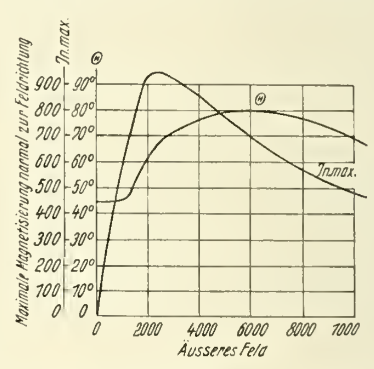


Fig. 14. Magnetisierung von Einkristallen (Feld nicht ∥ od. ⊥ Hauptachse).

Magnetisierung normal zum äußeren Feld ($\mathfrak{J}_{n\ max}$) in Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$ eingetragen, welche eintritt, wenn [0001]-Achse und äußeres Feld den Winkel Θ (vgl. Kurve Θ) miteinander einschließen.

Über die Einwände von Dußler und Gerlach[79]) gegen die von Honda und Kaya[74]) bei Eisen und von Kaya[81]) bei Kobalt benutzte Arbeitsweise vgl. Bd. IV, 3, 2, S. A 244. Es ist anzunehmen, daß die von Dußler und Gerlach behauptete Beeinflussung der Einkristalle bei Herstellung der Kobaltprobekörper das Bild der Erscheinungen nur wenig trübt, weil hier das magnetische Verhalten nach den verschiedenen kristallographischen Richtungen sehr verschieden ist. Tatsächlich konnten Gans und Czerlinsky[110]) alle Beobachtungen von Kaya theoretisch in guter Übereinstimmung mit den Versuchen berechnen. Aus der Magnetisierungskurve in Richtung größter Magnetisierbarkeit bei Kaya schließt Kersten[104]), daß in den Kristallen Eigenspannungen von etwa 1 kg/mm² vorhanden waren. Über den magnetokalorischen Effekt an Einkristallen nach der Theorie von Akulow vgl. Bitter[106]).

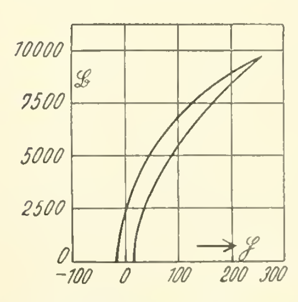


Fig. 15. Oberer Teil einer Hysteresischleife[52]).

Hysteresisschleife

Allgemeine Angaben über die Hysteresis ferromagnetischer Stoffe siehe bei Eisen Bd. IV, 3, 2 S. A 215.

Die Hysteresisverluste ergeben sich aus dem Flächeninhalt der *Hysteresisschleife*. Ein Beispiel hierfür an Kobalt findet man bei Stiefler[32]). Kalmus und Blake[52]) haben die in Fig. 15 wiederge-

gebenen Messungen (Co mit 99,6%, bei 500° angelassen) mitgeteilt. Samuel[80]) untersucht zwei Kobaltstäbe (s. S. 117), die sich trotz gleichartiger Glühung und Abkühlung aus unbekannten Gründen recht verschieden verhielten, wie Fig. 16 zeigt.

Die Abhängigkeit der *Hysterisisverluste* im Wechselfeld von der maximal erreichten Induktion $\mathfrak{B}_{max}$ ist an Material nicht angegebener Zusammensetzung von Honda und Shimizu[19]) untersucht worden. Die in Fig. 17 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß die Hysteresisverluste von gegossenem Kobalt durch Ausglühen bei 1100° stark erhöht werden. Fleming, Ashton und Tomlinson[8]) fanden für Gußkobalt mit 95,95% Co, 0,80% Ni, 0,91% Fe, 0,25% Mn, 0,42% Si, 1,36% C und Spuren S und P, die in Tab. 31 angegebenen Werte:

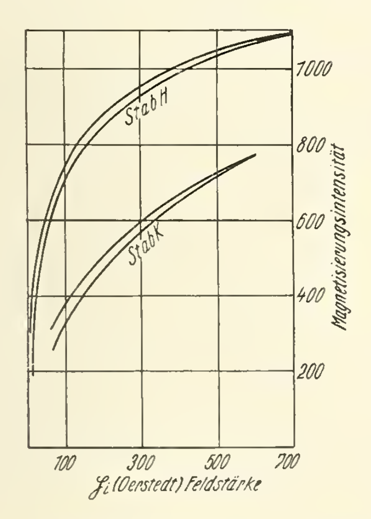


Fig. 16. Obere Teile von zwei Hysteresisschleifen[80]).

Fig. 17. Hysteresisverluste bei versch. Temp. und nach versch. Vorbehandlung[19]).

Tabelle 31

Hysteresisverluste E (Erg/cm³ · Zykl.) in Abhängigkeit von Maximalinduktion

$\mathfrak{H}_{max}$ =	6,67	13,23	17,91	25,76	30,53	38,56	48,54	61,08	75,46	93,18	114,0
$\mathfrak{B}_{max}$ =	911	2341	3106	4110	4569	5216	5869	6519	7052	7622	8237
E =	452	2454	3956	6292	7374	8953	10937	13235	14642	16518	18950

Diese Werte lassen sich durch die Beziehung $E = 0{,}01\ \mathfrak{B}_{max}^{1.6} = 0{,}52\ \mathfrak{J}_{max}^{1.62}$ wiedergeben, die der bekannten Steinmetzformel beim Eisen (s. Bd. IV, 3, 2 S. A 216) entspricht.

Die Abhängigkeit der Hysteresisverluste im Drehfeld von der Magnetisierungsintensität $\mathfrak{J}$ hat Beattie[9]) an einer gewalzten Kobaltscheibe untersucht. Wie aus Fig. 18 zu sehen ist, zeigt der Hysteresisverlust E ein Maximum und verschwindet später ungefähr bei $\mathfrak{J} = 1050$. Ein ähnliches Maximum ist auch beim Eisen mehrfach gefunden worden (Bd. IV, 3, 2 S. A 217).

Remanenz ($\mathfrak{B}_r$, $\mathfrak{J}_r$) *und Koerzitivkraft* ($\mathfrak{H}_c$). Aus den oben mitgeteilten Hysteresisschleifen sind Werte für $\mathfrak{B}_r$, $\mathfrak{J}_r$ und $\mathfrak{H}_c$ zu entnehmen, wobei allerdings zu beachten ist, daß jene Messungen nicht bis zur Sättigung ausgedehnt sind.

Literatur S. 135.

Samuel[80]) erhielt an den beiden oben erwähnten Kobaltstäben (S. 117) nach Magnetisierung mit 900 Oe für Stab K $\mathfrak{H}_c = 18{,}0$, für Stab H $\mathfrak{H}_c = 15{,}0$ Oe; Stab H gab nach Abkühlung mit flüssiger Luft und Wiedererwärmung $\mathfrak{H}_c = 11{,}56$, während die gleiche Behandlung Stab K nicht änderte. Fricke[109]) fand an geschmolzenem Elektrolytkobalt von Heraeus nach Glühen und langsamer Kühlung $\mathfrak{H}_c = 10$ Oe; Schulze[99]) bestimmte an einem von 700° abgeschreckten Kobaltstab (99,2% Co) nach Magnetisierung bis zur Sättigung $\mathfrak{H}_c = 39{,}5$ Oe.

Nach Kußmann und Scharnow[87]) gehen mechanische Härte und Koerzitivkraft beim Kobalt ziemlich parallel, und der sehr hohe Wert von $\mathfrak{H}_c$ ist auf

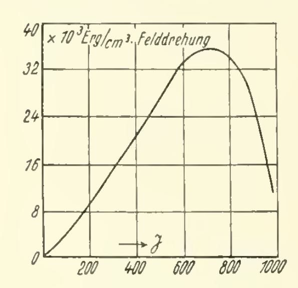


Fig. 18. Hysteresisverluste im Drehfeld[9]).

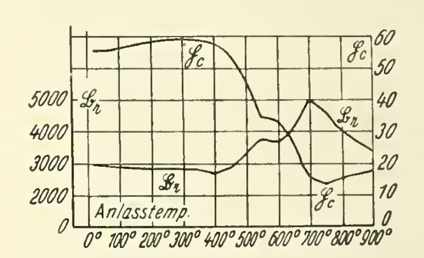


Fig. 19. Einfluß des Anlassens auf $\mathfrak{H}_c$ und $\mathfrak{B}_r$ bei kaltbearbeitetem Co[62]).

die Verfestigung bei der α-β-Umwandlung zurückzuführen. Vielleicht hängt er aber auch mit der magnetischen Anisotropie des α-Kobalts zusammen.

Der Einfluß der Kaltbearbeitung und des Anlassens auf $\mathfrak{B}_r$ und $\mathfrak{H}_c$ ist von Maurer[62]) an einem Kobalt mit 1,45% Fe, 4,15% Ni und 0,33% anderen Verunreinigungen untersucht worden. Das Material wurde durch Schmieden bis zu 3% gereckt, dann bei verschiedenen Temperaturen bis 900° angelassen und hierauf magnetisch untersucht ($\mathfrak{H} = 400$ Oe); die Messungsergebnisse sind in Fig. 19 dargestellt, die einer weiteren Erläuterung nicht bedarf.

Theoretische Betrachtungen über die Remanenz der beiden Kobaltformen liegen von Forrer und Martak[105]) vor; die vorgeschlagene Theorie wird durch Versuche bestätigt.

Über das Verhalten von Kobaltpulver und Kobalthäutchen wird später (S. 128) berichtet.

Magnetische Eigenschaften oberhalb und unterhalb Zimmertemperatur

Bei tiefen Temperaturen

Magnetisierungsintensität und Sättigung. Untersuchungen der Magnetisierung von Kobalt bei tiefen Temperaturen sind vorwiegend zur Feststellung von $\mathfrak{J}$ (σ) beim absoluten Nullpunkt ausgeführt worden, weil diese Größe für die Berechnung der Magnetonenzahl von Bedeutung ist.

Nach Honda und Shimizu[18, 19]) sinkt die Magnetisierungsintensität $\mathfrak{J}$ unterhalb Raumtemperatur bei konstantem $\mathfrak{H}_i$ bei geglühtem Kobalt (nicht angegebener Zusammensetzung) stärker als bei gegossenem Material. Da $\mathfrak{J}_\infty$ mit fallender Temperatur nur steigen kann, bedeutet dieser Befund, daß Sättigung bei tiefen Temperaturen und besonders bei geglühtem Kobalt sehr schwierig zu erreichen ist, was Weiss und Kamerlingh-Onnes[29]) an reinstem geschmol-

Literatur S. 135.

zenem Kobalt (von Merck) auch tatsächlich fanden. Der Anstieg von $\mathfrak{J}_\infty$ mit abnehmender Temperatur ist sehr gering und viel kleiner als bei Fe oder Ni; für σ_∞ bei 20° abs. ergibt sich schätzungsweise 163,6 ($\mathfrak{J}_\infty = 1440$ mit $d = 8{,}8$). Preuß[40]) berechnete für den abs. Nullpunkt durch Extrapolation aus Messungen an Kobalt $\sigma_\infty = 168$, aus Messungen an Co-Fe-Legierungen $\sigma_\infty = 172$.

Nach den bei Raumtemperatur gefundenen Werten berechnete Stiefler[32]) für 0° abs.: $\mathfrak{J}_\infty = 1435$ ($\sigma_\infty = 163{,}2$).

Weiss und Forrer[85]) ermittelten aus Messungen an Elektrolytkobalt (mit 0,04% Ni, 0,06% Fe, 0,05% Cu, 0,08% Pb, 0,03% Al) im gegossenen Zustand bei 0° abs.: $\sigma_\infty = 159{,}2$, im geglühten Zustand $\sigma_\infty = 164{,}3$.

Für die Einkristalle von Kaya (s. S. 119) wurden von Honda und Masumoto[102]) Magnetisierungskurven für verschiedene Feldstärken und in verschiedenen Richtungen bis — 190° abwärts ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 20 dargestellt. Hiernach ändert sich die Magnetisierung in der Hauptachse [0001] bei tiefer Temperatur nur wenig; in den Richtungen geringer Magnetisierbarkeit [10$\bar{1}$0] und [11$\bar{2}$0] nimmt $\mathfrak{J}$ mit fallender Temperatur um so stärker ab, je kleiner die Feldstärke. Für 0° abs. ergab die Extrapolation $\mathfrak{J}_\infty = 1446$.

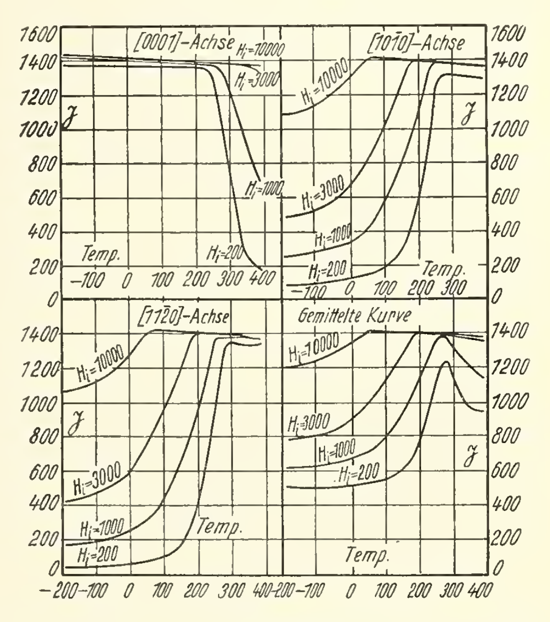


Fig. 20. Änderung d. Magnetisierung in versch. Richtungen von Einkristallen mit fallender Temp.[102]).

Koerzitivkraft. Nach Samuel[80]) steigt $\mathfrak{H}_c$ mit sinkender Temperatur, jedoch bei den zwei untersuchten Stäben (s. S. 117) in ganz verschiedener Weise.

Die *Hysteresisverluste* (E) von gegossenem und geglühtem Kobalt nicht angegebener Zusammensetzung haben Honda und Shimizi[19]) bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Wie man aus Fig. 17 sieht, ist E zwar etwas größer als bei Raumtemperatur, zeigt aber im wesentlichen dieselbe Abhängigkeit von der maximal erreichten Induktion.

Von Raumtemperatur bis zum Curiepunkt

Magnetisierungskurve

In schwachen Feldern. Die Änderung der Magnetisierung in konstanten schwachen Feldern bei steigender Temperatur bis zum Curiepunkt ist infolge der zwischen 450 und 500° eintretenden Umwandlung α-Co (hex.) ⇄ β-Co (reg.) eine ziemlich verwickelte Erscheinung. Da diese Umwandlung 1904 entdeckt, aber erst 1926 genauer untersucht wurde, sind die älteren, hier fortgelassenen Messungen des Temperatureinflusses sehr vorsichtig zu bewerten.

Nachdem Wilde[5]) angegeben hatte, daß die Magnetisierung von Kobalt bei schwachem konstanten Feld zunächst mit der Temperatur ansteigt, bei un-

Literatur S. 135.

gefähr 440° ein Maximum besitzt und dann bis zum Curiepunkt abfällt, fanden Honda und Shimizu[18, 20]) zwischen 300 und 600° zwei Maxima auf der $\mathfrak{J}$/t-kurve. Eine systematische Untersuchung von Masumoto[71]) hat weitgehende Aufklärung der α-β-Umwandlung und der dabei stattfindenden Änderungen der Magnetisierung gebracht. Über das zu den Versuchen benutzte Material sind bereits S. 96 und 139 Angaben gemacht. An den Fig. 21a und b erkennt man, daß bei steigender Temperatur $\mathfrak{J}$ bis etwa 250° wächst, dann sinkt und beim Umwandlungspunkt wiederum sehr steil ansteigt, um hierauf bis zum Curiepunkt zuerst langsam dann schnell abzufallen. Bemerkenswert ist, daß bei fallender Temperatur infolge Verzögerungserscheinungen die Magnetisierungslinie einen anderen Verlauf nimmt. Die steilen, der Umwandlung entsprechenden Kurventeile sind bei kleineren Feldstärken noch deutlicher ausgeprägt. Bei mittleren Feldstärken (Fig. 21c) macht sich die Umwandlung nur durch geringe Unregelmäßigkeiten bemerkbar, aber das Maximum bei ungefähr 200 bis 250° ist noch vorhanden, während es bei $\mathfrak{H}$ = 2260 verschwunden ist, so daß von 0° ab $\mathfrak{J}$ stetig abnimmt, wie auch aus Fig. 22 (Kurve 100% Co) zu ersehen ist.

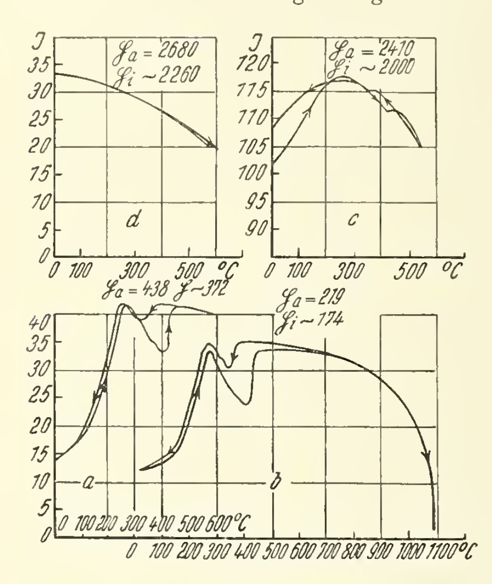


Fig. 21. Einfluß d. Temp. auf die Magnetisierung bei verschiedenen Feldstärken[71]).

An Einkristallen wurde die Magnetisierung bis zu 400° bei verschiedenen Feldstärken von Honda und Masumoto[102]) untersucht. Man sieht aus der Fig. 20, daß in den verschiedenen Kristallrichtungen die Änderungen mit der Temperatur ganz verschieden verlaufen, vgl. auch die Kurven bei Wever und Haschimoto[86]) und bei Wever und Lange[94]).

Die von Honda und Shimizu[20]) in Feldern bis 400 Oe und bis ungefähr 1200° gemessenen Magnetisierungsintensitäten ($\mathfrak{J}$) sind von Ashworth[41]) rechnerisch verwertet worden. Er fand dabei, daß nach Einführung der auf die Curiepunkte (Θ) reduzierten Temperaturen (T/Θ) die Kurven $\mathfrak{J}/\frac{T}{\Theta}$ für Kobalt mit denen von Eisen und Nickel ungefähr zusammenfallen.

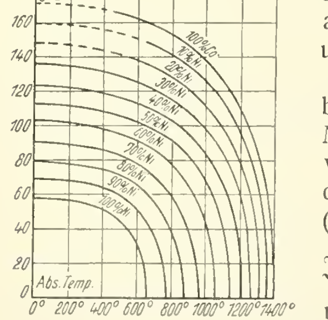


Fig. 22. Einfluß d. Temp. auf σ_∞ bei Co, Ni und ihren Legierungen (Bloch[33])).

In starken Feldern, Sättigung. Im vorigen Absatz wurde bereits darauf hingewiesen, daß die durch die Umwandlung bei 450 bis 500° hervorgerufene besondere Gestaltung der Magnetisierungskurve in starken Feldern nicht mehr erkennbar ist, wie aus Fig. 21c und 21d ersichtlich.

Literatur S. 135.

Magnetisierungskurven bis zu 5000 Oe bei höheren Temperaturen bis ungefähr 1100° sind von Stiefler[32]) für Kobalt mit 100% mitgeteilt worden. Eine Auswahl seiner Messungen findet man in Tab. 32.

Tabelle 32

Magnetisierungskurven und Sättigungswerte bei verschiedenen Temperaturen (Stiefler[32]))

127°		300°		590°		867°		1057°	
$\mathfrak{H}$	σ	$\mathfrak{H}$	σ	$\mathfrak{H}$	σ	$\mathfrak{H}$	σ	$\mathfrak{H}$	σ
876	94,3	540	114,6	690	106,8	200	78,7	850	34,7
2190	138,6	2175	145,6	2305	132,7	1210	97,3	2750	38,4
3135	147,1	3140	146,8	3385	133,0	1950	96,3	3185	38,4
3905	148,9	3970	146,8	4155	133,4	2450	96,3		
4225	149,5	4505	147,3	4760	132,9	2850	97,5		
$\sigma_\infty = 154,0$		$\sigma_\infty = 148,0$		$\sigma_\infty = 133,1$		$\sigma_\infty = 97,5$		$\sigma_\infty = 38,4$	

Aus ähnlichen Werten sind die in Fig. 23 dargestellten Induktionskurven bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet.

Aus diesen Zahlen lassen sich σ/t- oder $\mathfrak{J}$/t-Kurven entnehmen.

Sättigungswerte sind von Stiefler (s. Tab. 32) durch Extrapolation ermittelt. Sie wurden z. T. wenigstens unmittelbar von Bloch[33]) an reinem Kobalt (Merck) gemessen und sind aus Fig. 22 zu entnehmen. Mit demselben Material sind die in Tab. 33 zusammengestellten Zahlen von Preuß[40]) erhalten worden.

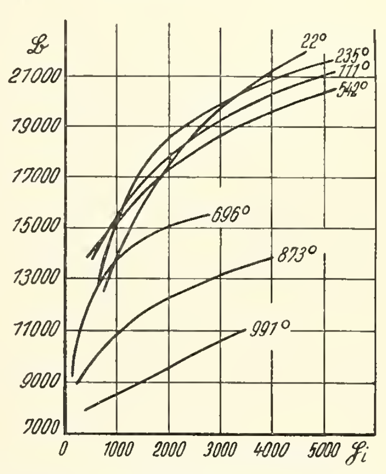


Fig. 23. Induktionskurven bei versch. Temp. (Stiefler[32])).

Tabelle 33

σ_∞ von reinem Kobalt bei verschiedenen Temperaturen

($\mathfrak{H}$i = 10000 Oe)

t° C =	17	205	362	470	614	748	844	918	1016	1090	1133	1149
σ_∞ =	165,5	160,9	156,1	151	142,9	131,8	120,5	109,1	88,2	62,5	32,1	17,9

Die Größe σ/σ_∞ ist für Fe, Co und Ni die gleiche Funktion von T/Θ; diese Funktion läßt sich nach Tyler[96]) quantentheoretisch in Übereinstimmung mit den bekannten Versuchswerten berechnen.

Hysteresisschleife

Remanenz. Ashworth[41]) hat den remanenten Magnetismus eines bis zur Sättigung magnetisierten Kobalts nach Erhitzen auf bestimmte Temperaturen gemessen. Vgl. hierzu Perrier[46]) sowie Tyler[96]). Die *Koerzitivkraft* $\mathfrak{H}_c$ sinkt nach Samuel[80]) von Zimmertemperatur bis 400° stetig. Die beiden oben (S. 117) erwähnten Stäbe H und K zeigten aber recht verschiedenes Verhalten, wie Fig. 24 erkennen läßt, insbesondere auch darin, daß nur Stab H durch Abkühlung auf

— 86° eine Änderung der $\mathfrak{H}_c$-kurve erleidet. In Fig. 24 ist die von Gans[34]) theoretisch berechnete Temperaturabhängigkeit von $\mathfrak{H}_c$ eingetragen; man erkennt, daß sie den Versuchsdaten keineswegs entspricht.

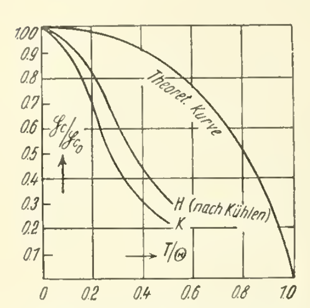


Fig. 24. Änderung der Koerzitivkraft mit der Temp.[80]) [34]).

Ferromagnetischer Curiepunkt

Die nach magnetischen Methoden durchgeführten neueren Bestimmungen des kritischen Punktes (magnetischer Umwandlungspunkt, ferromagnetischer Curiepunkt) sind in der Tab. 34 zusammengestellt.

Weitere Werte, die aus nichtmagnetischen Messungen abgeleitet sind, findet man S. 98; daselbst sind auch Angaben über den Einfluß von Verunreinigungen usw. mitgeteilt.

Ob im Curiepunkt ein anderes Kristallgitter auftritt, ist nicht bekannt; vgl. dazu S. 98.

Tabelle 34

Werte für den ferromagnetischen Curiepunkt (Θ_f) des Kobalts
(E = bestimmt bei Erhitzung; A = bestimmt bei Abkühlung; Röm. Ziffer = Material)

Θ_f ° abs.	Θ_f ° C		Material, Autor	Θ_f ° abs.	Θ_f ° C		Material, Autor
1416 ± 1	1143	E	I. Guertler, Tammann[21])	1413	1140	E, A	V. Honda[30])
1418 ± 1	1145	A	I. Guertler, Tammann[21])	1348	1075	—	Co (Kahlb.) Stiefler[32])
1363	1090	—	II. Honda, Shimizu[20])	1394	1121	—	bei 10000 Oe — VI. Bloch[33])
1416	1143	E	III — Lewkonja[23])	1388	1115	—	extrapol. auf 0 Oe — VI. Bloch[33])
1398	1125	A	III — Lewkonja[23])	1385	1112	E	VII. Ruer, Kaneko[43])
1329	1056	E	Co (de Haen) — Lewkonja[23])	1388	1115	E, A	VIII. Masumoto[71])
1409	1136	E	IV. — Lewkonja[23])	1401	1128	E, A	IX. Wever, Haschimoto[86])
1292	1119	A	IV. — Lewkonja[23])				

Materialien. I: Co mit 2% Ni; II: Co, gegl. ohne nähere Angaben; III: 98,04% Co, 1,62% Ni, 0,17% Fe, 0,04% Rückstand; IV: 99,38% Co, 0,32% Fe, 0,18% Rückstand; V: ohne nähere Angabe; VI: Co, Merck puriss.; Ni-frei, auf MgO in N_2 geschmolzen; VII: Co mit 0,035% Ni, in Porz. geschmolzen; VIII: Verschiedene Co-proben mit durchschnittlich 0,3% Gesamtverunreinigungen, in H_2 geschmolzen; IX: Co, Kahlbaum, mit 99,9% Co und < 0,01% C, geschmolzen.

Paramagnetisches Kobalt

Wie beim Eisen (vgl. Bd. IV, 3, 2 S. A 226) erfolgt auch beim Kobalt der Übergang der ferromagnetischen in die paramagnetische Form zwar auf sehr steiler Kurve, aber nicht diskontinuierlich. Die Ergebnisse der Susceptibilitätsmessungen an paramagnetischem Kobalt sind in Fig. 25 zusammengestellt, und zwar ist als Ordinate $1/\chi$ gewählt, weil behauptet wird, daß oberhalb des Curiepunktes die χ-Werte durch das Curie-Weisssche Gesetz $\chi(T - \Theta_p) = C$ wiedergegeben werden, wonach $1/\chi$ eine lineare Funktion von T sein soll. (C und Θ_p sind Konstanten, C = 2. Curiekonstante, Θ_p = paramagnetischer Curiepunkt). Wie man aus der Fig. 25 sieht, stimmen die Beobachtungen in Anbetracht der durch die hohe Temperatur bedingten Schwierigkeiten einigermaßen überein, dagegen wird

Literatur S. 135.

die Frage nach der Gültigkeit des Curie-Weissschen Gesetzes verschieden beantwortet. Bloch[33]), Preuß[40]), sowie Weiss und Foëx[35]) halten eine Linearbeziehung für gültig; sie geben die in Tab. 35 zusammengestellten Konstanten an.

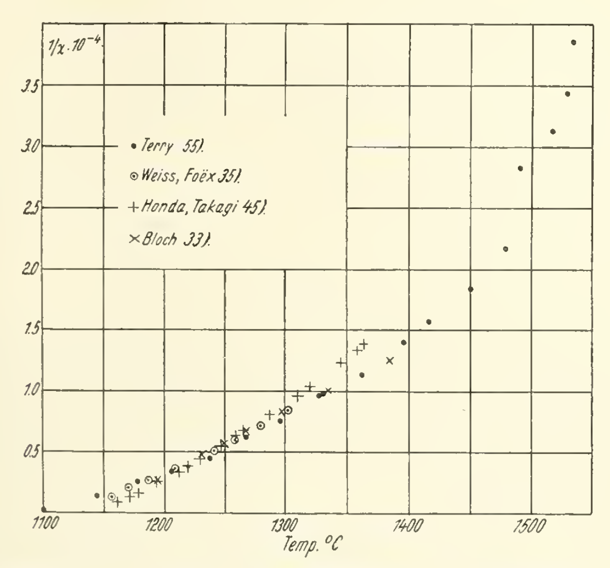


Fig. 25. Suszeptibilität (χ) des paramagnetischen Co in Abhängigkeit von der Temp.

Tabelle 35

C- und Θ_p-Werte für $\chi(T - \Theta_p) = C$

Material und Autor	Bereich d. Mess. ⁰ Kelv.	Θ_p ⁰K	C
Co, puriss. Merck*) Bloch[33])	1467—1649	1411	0,0193
,, ,, ,, Preuss[40])	1435—1615	1415	0,0194
Material nicht näher bezeichnet } Weiss, Foëx[35])	bis 1514	1404	0,0217
	1514—1575	1422	0,0182
Co, Kahlbaum**) Terry[55])	1373—1806	—	—
,, ,, Honda, Takagi[45])	1434—1637	—	—

*) Ni-frei, auf MgO in N_2 geschmolzen.
**) Auf MgO im Vac. geschmolzen.

Während Bloch und Preuß im ganzen Messungsbereich eine Gerade für $\chi(T - \Theta_p) = C$ annehmen, sind nach Weiss und Foëx die $1/\chi$-Werte durch zwei Geraden darzustellen, die sich bei 1514⁰ K schneiden. Honda und Takagi[45]) dagegen leiten aus ihren Messungen ab, daß die $1/\chi$-T-Kurve bei 1514⁰ K keinen Knick besitzt, unterhalb dieser Temperatur aber gekrümmt und nur oberhalb angenähert gerade sei. Nach Terry[55]) ist die Kurve im ganzen Bereich gekrümmt. Beim Schmelzpunkt (1478⁰) zeigt sie einen deutlichen Sprung; diese Auffassung scheint den in Fig. 25 dargestellten Werten am besten zu entsprechen.

Aus den angegebenen C-Werten berechneten Weiss[42]) sowie Bloch[33]) für Co oberhalb des ferromagnetischen Curiepunktes 15 Weiss-Magnetonen. Nach einer theoretischen Berechnung von Wolf[101]), die von $\mathfrak{J}_\infty$ ausgeht, sind für

Literatur S. 135.

paramagnetisches Co 13,5 Weiss-Magnetonen zu erwarten (vgl. „Theorie des Magnetismus“, S. 69).

Verhalten von Kobaltpulver und Kobalthäutchen

Streufiguren von Kobaltpulver im Magnetfeld findet man bei Colardeau[1]) Mordey[63, 82]); Figuren, die beim Absetzen einer Suspension von Fe_2O_3 in Äthylazetat an Kobalt im Magnetfeld entstehen, beschreibt Bitter[106]); sie zeigen Unregelmäßigkeiten der Magnetisierung an.

Preßkörper aus Carbonylkobalt (vgl. das entsprechende Eisenpräparat, Bd. IV, 3, 2 S. A 84) besitzen nach I. G. Farbenindustrie A.-G.[72]) große Permeabilität und geringe Hysteresis.

Ebenso wie beim Eisen (vgl. Bd. IV, 3, 2 S. A 243) zeigen sehr dünne Schichten von Kobalt, ein eigenartiges magnetisches Verhalten.

Elektrolytkobaltschichten besaßen ohne weiteres einen permanenten Magnetismus, der etwa halb so groß war, wie die überhaupt erreichbare remanente Magnetisierung (Leick[6])). Andere Elektrolytkobaltschichten (aus B_2O_3-haltiger $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$-lösung waren bei $\mathfrak{H} = 200$ mit $\mathfrak{J}_{max} = 1300$ fast gesättigt und hatten eine Remanenz von 98%. Von 30 bis 130 mμ war $\mathfrak{H}_c$ der Schichtdicke umgekehrt proportional; bei Abscheidung aus weniger sauren Lösungen wurden die magnetischen Eigenschaften durch absorbierten Wasserstoff beeinflußt (Tyndall, Wertz-Baugher[95]).

Häutchen (Filme), von 20 bis 30 mμ, durch Verdampfung von einem mit Co überzogenem, elektrisch geheizten Draht auf Al oder Sn niedergeschlagen, erhalten nach Sorensen[65]) bereits bei der Bildung (Feld des Heizstromes!) ein erhebliches magnetisches Moment. $\mathfrak{J}_\infty$ wird mit ungefähr 1300 Gauß (also ähnlich wie bei kompaktem Metall) sehr leicht erreicht und zwar unabhängig von Korngröße und Schichtdicke. Remanenz und Koerzitivkraft sind sehr hoch, wie Tab. 36 zeigt.

Tabelle 36

$\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}_r$ und $\mathfrak{H}_c$ von Kobalthäutchen

Dicke in mμ	18	22	25	36	63	77
$\mathfrak{B}$	16,1	19,2	17,9	14,4	16,2	16,1
$\mathfrak{B}_r/\mathfrak{B}$	0,74	0,83	0,76	0,88	0,76]	0,62
$\mathfrak{H}_c$ (für 130 Oe)	89	75	83	73	83	34

Unmagnetische (paramagnetische? Jackson[77])) Kobaltfilme erhielten Hanavalt und Ingersoll[76]) durch kathodische Zerstäubung von Co in Helium auf Glas. Sie zeigen die Gitterstruktur des kompakten Metalls mit einer um etwa 20% größeren Gitterkonstante. Durch Erhitzen auf 350° werden die Filme in kurzer Zeit ferromagnetisch. In Wasserstoff analog hergestellte Schichten sind sofort ferromagnetisch.

Umkehrbare Form- und Raumänderungen und Magnetismus (Magnetomechanische und mechanomagnetische Effekte)

Eine allgemeine Übersicht über die Beziehungen zwischen elastischen und magnetischen Änderungen findet man beim Eisen (Bd. IV, 3, 2 S. A 231); an diese Angaben wird hier angeknüpft.

Die geringe Größe all dieser Effekte und die Schwierigkeit ihrer Messung lassen es erklärlich erscheinen, daß dieselben Faktoren, die die Daten der Magne-

Literatur S. 135.

tisierbarkeit beeinflussen (Reinheitsgrad, thermische und magnetische Vorgeschichte, plastische Verformung) hier in erhöhtem Maße wirksam werden; dazu kommt noch die durch die langsam verlaufende $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung bedingte Unsicherheit über den jeweiligen Zustand des untersuchten Materiales.

Längen- und Raumänderungen im Magnetfeld (Magnetostriktion)

Verhältnisse bei Raumtemperatur

Längenänderung ‖ *Magnetfeld* ($\Delta l/l$). Unter Vernachlässigung älterer Untersuchungen seien hier nur die neueren Ergebnisse an geglühtem Co mitgeteilt, die sämtlich eine Verkürzung des Kobalts im Magnetfeld bis zu den höchsten angewandten Feldstärken ergeben. Tab. 37 enthält einige Messungsergebnisse in schwachen Feldern.

Tabelle 37

$\Delta l/l$ von Co in schwachen Längsfeldern

	Schulze[83]*)			Masumoto[75]**)					McCorkle[64,67]***)
$\mathfrak{H}$ =	33,8	169,2	310,2	18,6	120,1	308	498	625	1100
$-\Delta l/l \cdot 10^6$ =	1,2	7,6	10,0	0,10	1,2	4,3	7,1	9,1	22

*) Co von 99,2%, ausgeglüht.
**) Co mit 0,2% Fe, 0,22% C, 0,003% P, 0,34% S, 0,032% Si, 0,05% Al, Spuren Ni, Mn, gegossen, bei 800° angelassen, langsam gekühlt.
***) Co mit 99,73%, bei 1100° ausgeglüht.

Die bis zu hohen Feldstärken sich erstreckenden Messungen von Nishiyama[88]) wurden mit Elektrolytkobalt mit 0,12% Fe, 0,01% C, 0,01% P, 0,002% Si, 0,07% Al, 0,06% Cu und Spuren Ni, S, Mn, das nach Gießen und Formung 1 St. im Vakuum bei 1000° geglüht und langsam gekühlt war, ausgeführt; die Ergebnisse sind in Fig. 26 dargestellt; Kurve 2 bezieht sich auf Messungen an einem Sphäroid, Kurve 3 auf solche an einem Stab. — Weitere Messungen für kleine Feldstärken sind von Masiyama[107]) (Co mit 0,01% Mn, Spuren P und Si, kein Fe, Ni, C, S, Cu, Al; 1,5 St. im Vakuum bei 1050° geglüht, langsam gekühlt) ausgeführt worden und in Fig. 27 dargestellt; sie stimmen mit den anderen Angaben leidlich überein.

Fig. 26. Magnetostriktion an polykrist. Co und an Einkristallen. (Kurve 1 = Quereffekt; Kurve 2, 3 usw = Längseffekt)[88])

Der Einfluß thermischer Vorbehandlung auf die Längsmagnetostriktion ist zu entnehmen aus älteren Versuchen von Nagaoka und Honda[10]) und Honda und Shimizu[12, 15, 19]), die allerdings z. T. mit nicht näher bezeichnetem, z. T. mit unreinem Material ausgeführt sind. Die Ergebnisse findet man in Fig. 28, die erkennen läßt, daß das geglühte Material (Kurve 5, 6) sich genau wie die oben erwähnten reinen Metalle verhält, während das gegossene (Kurven 2, 3) ein Minimum von $\Delta l/l$ zeigt.

Literatur S. 135.

Längenänderung ⊥ Magnetfeld (*Quermagnetostriktion*). Die Messungen von Nishiyama[88]) (Material s. oben) sind in Fig. 26 (1) dargestellt; es findet durchweg eine Vergrößerung des Querschnittes statt. Hiermit übereinstimmend fand auch

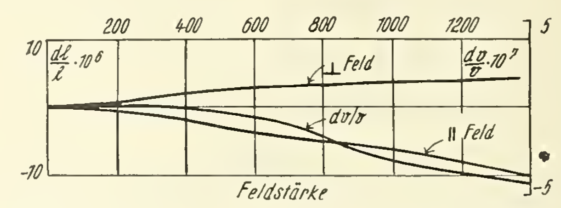


Fig. 27. Magnetostriktion in schwachen Feldern[107]).

Masiyama[107]) (Material s. oben) als Längenänderung ⊥-Feld etwa 50% der Längenänderung ||-Feld, vgl. Fig. 27. Für ganz schwache Felder hat Fricke[109]) eine Untersuchung an geglühten und langsam gekühlten Kobaltstäben (geschmolzenes Elektrolytkobalt von Heraeus) durchgeführt. Er fand die in Fig. 29 dargestellten Verhältnisse; Fig. 29a zeigt die Änderung von $\Delta d/d$ (d = Durchmesser des Stabes) in sehr schwachen, Fig. 29b in stärkeren Feldern und zwar als Funktion

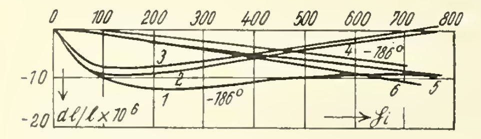


Fig. 28. Längsmagnetostriktion nach therm. Vorbehandlung.

Gegossenes Co: 1 bei — 186°; 2 bei + 20°; 3 bei + 20° ●

Geglühtes Co: 4 bei — 186°; 5 bei + 13,5°; 6 bei + 25,5° ●

● nach Abkühlung auf — 186°.

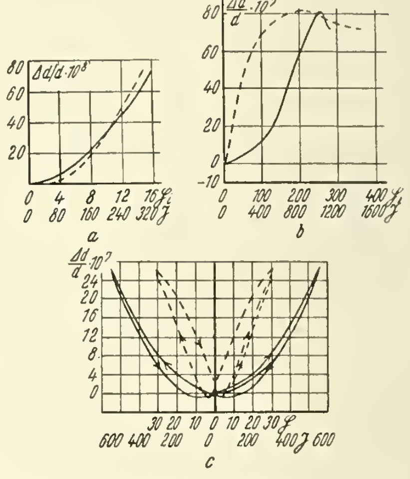


Fig. 29. Quermagnetostriktion und ihre Hysteresis in schwachen Feldern[109]).

von $\mathfrak{H}_i$ (gestrichelte Kurve) wie von $\mathfrak{J}$ (ausgezogene Kurve). Das Maximum von $\Delta d/d$ widerspricht den Messungen von Nishiyama (s. Fig. 26) nicht, da diese erst bei $\mathfrak{H}$ = 509 Oe beginnen. — Über Berechnung des Quereffektes aus Längs- und Raumeffekt s. Esau[103a]).

Raumänderungen: Da || dem Feld eine Verkürzung, ⊥ Feld eine Verlängerung des Kobalts eintritt, so ist die Raumänderung infolge Magnetisierung nur sehr gering; nach den bereits erwähnten Messungen von Nishiyama[88]) und Nagaoka und Honda[10]) findet eine Kontraktion statt. Die von Masiyama[107]) gefundenen Werte sind in Fig. 27 enthalten. Vgl. auch Williams[108]) und Honda und Kido[60]).

Einkristalle

Nishiyama[88]) hat die Magnetostriktion an den von Kaya[81]) hergestellten Einkristallen (S. 119) in Felder von $\mathfrak{H}$ = 200—7000 Oe untersucht; seine Ergeb-

Literatur S. 135.

nisse sind in Fig. 26 eingetragen. In der sechszähligen Achse [0001] (stärkste Magnetisierbarkeit) findet || und ⊥ zum Feld schwache Verkürzung statt, die für 7000 Oe $\Delta l/l = -4 \cdot 10^{-6}$ ist. Bei Magnetisierung in Richtung [10$\bar{1}$0] (Fig. 26) treten in den Richtungen [10$\bar{1}$0] und [11$\bar{2}$0] Kontraktionen ein, die bei 7000 Oe $-20 \cdot 10^{-6}$ und $-40 \cdot 10^{-6}$ betragen; nach [0001] erfolgt Ausdehnung. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Magnetisierung in Richtung [11$\bar{2}$0]. Ferner wurden noch die Magnetostriktionen bei Schrägstellung des Kristalls gegen das Feld untersucht. Wegen der Vielfältigkeit der Erscheinungen können nicht alle Einzelheiten mitgeteilt werden. In Fig. 26 sind nur die Längseffekte in den Richtungen [0001], [10$\bar{1}$0] und [11$\bar{2}$0] dargestellt und mit Längs- und Quereffekt an polykristallinem Material verglichen.

Hysteresis der Magnetostriktion

Für die Längenänderung ||-Feld hat Schulze[99]) die Hysteresiserscheinungen an einem von 700° abgeschreckten Kobaltstab mit 99,2% Co ($\mathfrak{H}_c = 39{,}5$ Oe, s. S. 104 und S. 122) untersucht; die Ergebnisse sind in Fig. 30 dargestellt. Für Längenänderungen ⊥-Feld sind die Hysteresisschleifen von Fricke[109]) an dem oben gekennzeichneten Material aufgenommen. In Fig. 29c ist $\Delta d/d$ sowohl als Funktion von $\mathfrak{H}_i$ (gestrichelt) wie von $\mathfrak{J}$ (ausgezogen) wiedergegeben; man sieht, daß für $\Delta d/d$ auch negative Werte auftreten, obwohl diese auf den normalen Magnetisierungskurven fehlen. Im Vergleich mit anderen Metallen zeigt Kobalt eine größere Hysteresisfläche. Einfache Beziehungen der gewöhnlichen zur Magnetostriktionshysteresis konnten nicht aufgefunden werden.

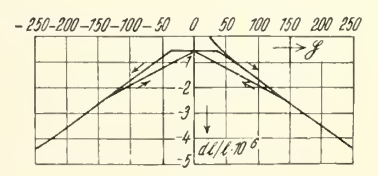


Fig. 30. Hysteresis d. Magnetostriktion || -Feld[99]).

Magnetostriktion unterhalb und oberhalb Raumtemperatur

Fig. 28 zeigt, daß die Magnetostriktion bei −186° an gegossenem (Kurve 1) und geglühtem (Kurve 4) Kobalt nicht viel anders verläuft als bei Raumtemperatur; ferner ist zu sehen, daß nach Abkühlen auf −186° und Wiedererwärmung sich nicht genau der ursprüngliche Zustand wieder herstellt (Kurve 3 u. 6).

An gegossenem und geglühtem Kobalt (ohne Angabe der Zusammensetzung) haben Honda und Shimizu[14, 15]) von −186° bis ungefähr 1100° in Feldern bis 900 Oe die Temperaturabhängigkeit der Magnetostriktion || Feld (vgl. Fig. 28) untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 31 dargestellt. Gegossenes Material (gestrichelte Kurven) konnte nur bei Erwärmung gemessen werden, weil bei höheren Temperaturen bleibende Änderungen eintreten. Aus dem Verlauf der Kurven wird geschlossen, daß die Magnetostriktion im Felde von 800 Oe erst oberhalb 1200° — also oberhalb des Curiepunktes — verschwindet. An den (ausgezogenen) Kurven für geglühtes Kobalt ist bemerkenswert, daß für alle Feldstärken bei 465° die Magnetostriktion gleich 0 wird, was möglicherweise mit der Umwandlung α-Co ⇄ β-Co zusammenhängt.

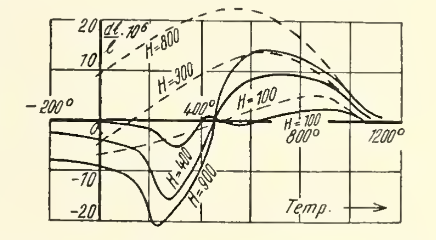


Fig. 31. Änderung d. Magnetostriktion mit Temp. (s. Text)[14]) [15]).

Literatur S. 135.

Einfluß von Zug und Druck auf die Magnetisierung

Allgemeine Angaben über die Änderung der Magnetisierung bei elastisch-mechanischer Beanspruchung findet man bei Eisen Bd. IV, 3, 2 S. A 235. Beim Kobalt scheinen allerdings die Verhältnisse etwas einfacher zu liegen.

Bei konstanter Belastung von Gußkobalt mit 0 und 16,2 kg/mm² fanden Ewing und Low[5a]) einen Schnittpunkt der Magnetisierungskurven (Villarischer Punkt) bei $\mathfrak{H} = 53$ Oe. Nagaoka und Honda[10]) stellten fest, daß gegossenes und geglühtes Kobalt sich auch in bezug auf die Änderung der Magnetisierung unter Belastung verschieden verhält, ähnlich wie die Magnetostriktion.

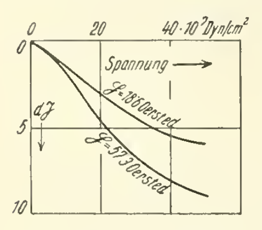


Fig. 32. Magnetisierung unter wechselnder Spannung[67]).

Der Einfluß gerichteten Druckes ist von Chree[4]) untersucht worden.

Mc Corkle[67]) hat den Einfluß veränderlicher Spannungen auf Kobalt (Material s. S. 117) in konstanten Magnetfeldern untersucht; er fand die in Fig. 32 dargestellten Ergebnisse, die anhysteretischer Magnetisierung entsprechen; bei Co ist übrigens die Hysteresis nur von geringem Einfluß.

Drillung im Magnetfeld (Wiedemann-Effekte)

Definition und allgemeine Hinweise beim Eisen (Bd. IV, 3, 2 S. A 232 und 237). Die Drillung eines Co-Drahtes, der (durch einen hindurchfließenden Strom) zirkular und gleichzeitig longitudinal magnetisiert wird, hat an sehr reinem Kobalt (99,73 und 98,71% Co) Pidgeon[57]) untersucht. Seine Werte an der Probe mit 98,71% Co, 1,15% Fe, 0% Ni, 0,04% C, 0,012% S, 0,01% P, 0,14% Si (in Wasserstoff angelassen) sind in Fig. 33 dargestellt, deren linker oberer Teil sich auf konstantes zirkulares und steigendes longitudinales Feld bezieht, während der rechte untere Teil die Verhältnisse bei konstantem Längsfeld und steigendem Zirkularfeld erkennen läßt. Wenn man bei konstantem Zirkularfeld das Längsfeld zyklisch ändert, und die Drillung in Abhängigkeit vom letzten darstellt, so erhält man eine „Drillungshysteresisschleife", die sich in zwei (natürlich symmetrisch liegenden) Punkten überschneidet. Die anderen Proben verhielten sich ähnlich wie die hier näher beschriebene; auch die Befunde von Mc Corkle[64]) stimmen qualitativ mit denen von Pidgeon überein. Dagegen sind die Angaben von Honda und Shimizu[11, 13]) mit den obigen nicht im Einklang, was möglicherweise auf die Materialbeschaffenheit zurückzuführen ist.

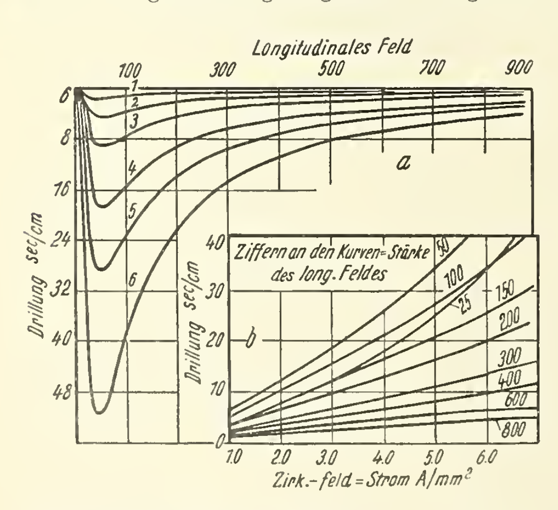


Fig. 33. Drillung im Magnetfeld (s. Text)[157]).

Die Umkehrungen der Drillungseffekte scheinen noch nicht untersucht zu sein.

Gyromagnetischer Effekt und seine Umkehrung (Barnett-Effekt)

Ändert man das magnetische Moment eines Kobaltstabes, dessen Achse in der Feldrichtung liegt, um den Betrag M, so wird nach Messungen von Sucksmith[68]) ein Drehmoment U erzeugt, so daß $Ue/M\, 2\, m_0 = 0{,}5$ (e/m = Verhältnis von Ladung: Masse des Elektrons). Kobalt verhält sich also genau wie die übrigen ferromagnetischen Stoffe. Das Gleiche gilt für die Umkehrung des gyromagnetischen Effektes (Barnett): In einem Kreiszylinder aus Kobalt, der n Umdrehungen/sec. um die Zylinderachse macht, wird ein magnetisches Moment ∥ Achse erzeugt, das einem äußeren Felde $\mathfrak{H} = \lambda\, n$ entspricht (λ = Spez. Rotationsmagnetisierung). Barnett und Barnett[69]) fanden für Kobalt $\lambda = -(3{,}84 \pm 0{,}07)\, 10^{-7}$ Gauß, während das Mittel für alle metallischen Stoffe $-3{,}76 \pm 0{,}07$ beträgt. Vgl. S. 66.

Galvano- und thermomagnetische Effekte

Eine Übersicht über die bei Durchgang eines Elektrizitäts- oder Wärmestromes durch Platten im magnetischen Feld auftretenden Spannungs- oder Temperaturunterschiede ist beim Eisen (Bd. IV, 3, 2 S. A 254) gegeben. Die dort eingeführten, allgemein üblichen Bezeichnungen werden hier beibehalten und nicht besonders erläutert. Zu bemerken ist noch, daß diese Erscheinungen ganz vorwiegend im transversalen Magnetfeld (Wärme- oder Elektrizitätsstrom ⊥-Feld) untersucht sind. Nur selten ist Herkunft und Beschaffenheit der Probe angegeben, so daß Unterschiede der gefundenen Zahlen nicht auffällig sind.

Hall-, Ettinghausen-, Nernst-, Righi-Leduc-Effekte

In Tab. 38 sind die neueren Werte für die Koeffizienten des Hall-Effektes R, des Ettinghausen-Effektes P, des Nernst-Effektes Q und des Righi-Leduc-Effektes S mit Temperatur- und Feldstärkeangaben zusammengestellt.

Tabelle 38

Werte von R, P, Q, S nach verschiedenen Autoren

Feldstärke	t° C	$R \cdot 10^6$	$P \cdot 10^9$	$Q \cdot 10^6$	$S \cdot 10^9$	Autor
9000—9500	19	+ 3550	+ 81,0	—	—	Hall[70])*)
,, ,,	48	+ 4440	+ 109,0	—	—	,,
,, ,,	25	+ 3720	+ 87	+ 1900	+ 377	,,
,, ,,	47	—	—	+ 2190	+ 429	,,
nicht angeg.	18	+ 2600	+ 23	+ 780	+ 110	Unwin[59])**)
17000—18000	24	+ 2400	—	—	—	A. W. Smith[53])***)
,, ,,	60	—	—	+ 2000	—	,,
11800	53,7	—	—	—	+ 640	A. W. Smith[50])****)
4400	24	+ 1610	+ 9	—	—	Zahn[17])†)
6290	††)	—	—	+ 2000	—	,,
10570	††)	—	—	+ 1800	+ 130	,,

*) Angaben über Material fehlen; alle Versuche an einer Probe.

**) Aus den Angaben von Hall[70]), die von denen des Originals, wo die Temperatur fehlt, etwas abweichen. Keine Angaben über Material.

***) Keine Angaben über Material.

****) Co von Kahlbaum.

†) Elektrolytkobalt ohne Vorbehandlung.

††) Temperatur nicht angegeben, offenbar Raumtemperatur.

Literatur S. 135.

Die Koeffizienten R, P, Q, S sind nur für kleine und mittlere Feldstärken (nach Smith[24]) für solche, die zur Sättigung nicht ausreichen) konstant, d. h. von $\mathfrak{H}$ unabhängig. Die Werte von Tab. 38 beziehen sich durchweg auf einen

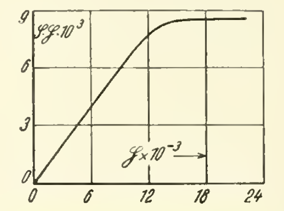


Fig. 34. Feldstärkeneinfluß auf Righi-Leduc-Effekt[50]).

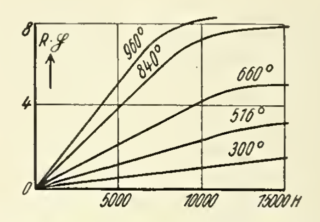


Fig. 35. Feldstärkeeinfluß auf Hall-Effekt bei versch. Temp.[50]).

Bereich von $\mathfrak{H}$, in dem die Koeffizienten konstant sind .Bei sehr hoher Feldstärke werden die Koeffizienten veränderlich und zwar so, daß ihr Produkt mit der Feldstärke konstant bleibt. In Fig. 34 ist die Abhängigkeit des Produktes $S\mathfrak{H}$ von $\mathfrak{H}$ nach Smith[50]) dargestellt. Auch R ist (ebenso wie S) nach Smith[24]) bis $\mathfrak{H} = \sim 12\,000$ Oe konstant (Fig. 35).

Den Hall-Effekt an Co-Filmen von 11 bis 166 mμ Dicke hat Peacock[73]) untersucht; R wurde 4,9mal größer als für kompaktes Metall nach Messungen von Smith[24]) gefunden. Werden die Filme bei ihrer Herstellung auf etwa 300° erwärmt, so weicht ihr R von dem des massiven Metalls nur wenig ab.

Fig. 36. Änderung von R und Q mit der Temp.[24]) [37]).

Einfluß der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit des Hall-Effektes ist zwischen —190° und 1100° von Smith[24]) an Kobalt Kahlbaum untersucht worden; seine Ergebnisse sind in Fig. 36 dargestellt. Smith gibt an, daß das Maximum der Kurve beim Curiepunkt liege, doch stimmt dies mit den übrigen Messungen des Curiepunktes nicht überein, da die Smithsche Kurve diesen zu etwa 1000° C ergeben würde. Auch die Änderung des Nernst-Effektes mit der Temperatur ist von Smith[37]) an Kobalt-Kahlbaum zwischen 27° und 527° untersucht worden (Fig. 36); Q steigt im angegebenen Temperaturbereich weniger mit der Temperatur als R, wie man aus der gleichmäßigen Abnahme von Q/R sieht.

Longitudinaler galvanomagnetischer Spannungseffekt (Widerstandsänderung) im transversalen und longitudinalen Feld

Im Längsfeld wird nach Mc Corkle[64]) der elektrische Widerstand des reinen Co (0,14% Fe, 0,01% S, 0,09% C, 0,02% Si), das bei 1100° geglüht und langsam gekühlt war, wie Fig. 38 zeigt, erhöht. Im Querfeld hat Grunmach[22]) für Kobalt aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Verminderung des elek-

Literatur S. 135.

trischen Widerstandes gefunden, vgl. Fig. 37. Die Widerstandsänderung von elektrolytischen Kobalthäutchen auf platiniertem Glas im Querfeld ist von

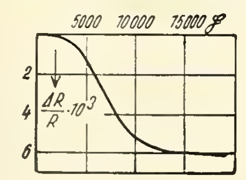


Fig. 37. Widerstandsänderung im Querfeld[22]).

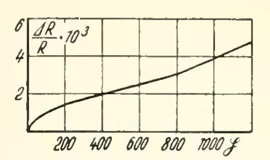


Fig. 38. Widerstandsänderung im Längsfeld[64]).

Beattie[7]) untersucht worden, der an verschiedenen Proben stark wechselnde Werte fand; vgl. hierzu auch Goldhammer[2]).

Der longitudinale thermomagnetische Spannungseffekt wurde von Zahradnicek[84]) beim Kobalt nachgewiesen.

Änderung der *Thermokraft* durch ein magnetisches Längsfeld s. bei Thermokraft S. 146.

Literaturverzeichnis zu „Magnetische Eigenschaften"

1887.

1) Colardeau, J. Physique théor. et appliquée [2] **6**, 83; Wied. Ann. Beibl. **1887**, 553.
2) Goldhammer, Wied. Ann. **31**, 360.

1890.

3) Eing, Low, Phil. Trans. **180**, 221.
4) Chree, Phil. Trans. **181**, 329.

1891.

5) Wilde, Proc. Roy. Soc., London **50**, 109.

1892.

5a) Ewing, Low, in Ewing, „Magnet. Indukt. in Eisen und verwandten Metallen"; Deutsche Ausgabe 1892, Berlin, München.

1896.

6) Leick, Wied. Ann. **58**, 691.

1898.

7) Beattie, Philos. Mag. J. Sci. [5] **45**, 243.

1899.

8) Fleming, Ashton, Tomlinson, Philos. Mag. J. Sci. [5] **48**, 271.

1901.

9) Beattie, Philos. Mag. J. Sci. [6] **1**, 642.
10) Nagaoka, Honda, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo **16**, Art. 8 (1901/1903); Philos. Mag. J. Sci. [6] **4**, 45 (1902).
11) Honda, Shimizu, Proc. Tokyo math.-phys. Soc. [2] **1**, 70 (1901/1903).

1902.

12) Honda, Shimizu, Physik. Z. **4**, 499 (1902/1903).

1903.

13) Honda, Shimizu, Philos. Mag. J. Sci. [6] **5**, 650.
14) Honda, Shimizu, Philos. Mag. J. Sci. [6] **6**, 398.
15) Honda, Shimizu, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo **19**, Art. 10 (1903/1904).

1904.

16) Guertler, Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 353.
17) Zahn, Ann. Physik [4] **14**, 886.
18) Honda, Shimizu, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo **20**, Art. 6 (1904/1905).

1905.

19) Honda, Shimizu, Philos. Mag. J. Sci. [6] **10**, 548.
20) Honda, Shimizu, Philos. Mag. J. Sci. [6] **10**, 642.
21) Guertler, Tammann, Z. anorg. Chem. **45**, 205.

1907.

22) Grunmach, Ann. Physik [4] **22**, 141; Physik. Z. **7**, 729 (1908).

1908.

23) Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59**, 293.

1909.

24) A. W. Smith, Physic. Rev. **28**, 69; **30**, 1 (1910).

1910.

25) Asmus, Dissert. Halle 1910; Wiedemanns Ann. Beibl. **35**, 716 (1911).
26) Gans, Ann. Physik [4] **33**, 1065; Verh. dtsch. physik. Ges. [2] **12**, 802.
27) Weiss, Arch. Sci. physiques natur., Genève [4] **29**, 175; J. Physique Radium [4] **9**, 373.
28) Droz, Arch. Sci. physiques natur., Genève [4] **29**, 204, 290.
29) Weiss, Kamerlingh Onnes, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 686; J. Physique théor. et appliquée [4] **9**, 555; Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **1910**, No. 114; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **12**, 649.
30) Honda, Ann. Physik [4] **32**, 1003.
31) Honda, Physik. Z. **11**, 1078.

1911.

32) Stiefler, Physic. Rev. (1) **32**, 625; **33**, 268; Int. Crit. Tabl. VI, 403.
33) Bloch, Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **56**, 415; Ann. Chim. Physique [8] **26**, 5 (1912); Arch. Sci. physique natur., Genève [4] **33**, 293 (1912).
34) Gans, Physik. Z. **12**, 1053; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. **1911**, 118.
35) Weiss, Foëx, Arch. Sci. physique natur., Genève [4] **31**, 89.
36) Weiss, Bloch, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **153**, 941.
37) A. W. Smith, Physic. Rev. (1) **33**, 295.
38) Grondahl, Karrer, Physic. Rev. (1) **33**, 531.

1912.

39) Honda, Proc. Tokyo math.-phys. Soc. [2] **6**, 282; Wiedemanns Ann. Beibl. **37**, 613 (1913).
40) Preuss, Dissert. Zürich. Techn. Hochsch. 1912.
41) Ashworth, Philos. Mag. J. Sci. [6] **23**, 36.
42) Weiss, Arch. Sci. physique natur., Genève [4] **34**, 197.
43) Ruer, Kaneko, Metallurgie **9**, 419.
44) Panebianco, Soc. R. Nap. (3) **16**, 218; Tab. ann. III (1912) 283.

1913.

45) Honda, Takagi, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1], **1**, 229.
46) Perrier, Arch. Sci. physiques natur., Genève [4] **35**, 360.
47) Luthe, Verh. dtsch. physik. Ges. [2] **15**, 458.
48) Weiss, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 1405.

1914.

49) Adams, Chapman, Philos. Mag. J. Sci. [6] **28**, 692.

1915.

50) A. W. Smith, Alva W. Smith, Physic. Rev. [2] **5**, 35.
51) Williams, Physic. Rev. [2] **6**, 404.

1916.

52) Kalmus, Blake, Canada Dept. of Mines, Mines Branch, Report No. 413; J. Franklin Inst. **183**, 234 (1917).
53) A. W. Smith, Physic. Rev. [2] **8**, 79.
54) Chapman, Philos. Mag. J. Sci. [6] **32**, 303.

1917.

55) Terry, Physic. Rev. [2] **9**, 255, 394.
56) Barnett, Physic. Rev. [2] **10**, 7.

1919.

57) Pidgeon, Physic. Rev. [2] **13**, 209.

1920.

58) Gans, Ann. Physik [4] **61**, 379.
59) Unwin, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **41**, 44 (1920/1921).
60) Honda, Kido, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **9**, 221.

1922.

61) Wwedensky, Theodortschik, Ann. Physik [4] **68**, 463.

1923.

62) Maurer, Kruppsche Mh. **4**, 165.
63) Mordey, Engineering **115**, 671; Physik. Ber. **1923**, 1380.
64) McCorkle, Physic. Rev. [2] **22**, 271.

1924.

65) Sorensen, Physic. Rev. [2] **24**, 658.
66) McKeehan, J. Franklin Inst. **197**, 583, 757.

1925.

67) McCorkle, Physic. Rev. [2] **25**, 541.
68) Sucksmith, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **108**, 638.
69) S. J. Barnett, L. J. H. Barnett, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 127.
70) Hall, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **11**, 416.

1926.

71) Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **15**, 449.
72) I. G.-Farbenindustrie Akt.-Ges., Französ. Patent 619290.
73) Peacock, Physic. Rev. [2] **27**, 474.
74) Honda, Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **15**, 721.

1927.

75) Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **16**, 321.
76) Hanawalt, Ingersoll, Nature, London **119**, 234.
77) Jackson, Nature, London **119**, 426.
78) A. Schulze, Z. techn. Physik **8**, 495.
79) Dussler, W. Gerlach, Z. Physik **44**, 279.

1928.

80) Samuel, Ann. Physik [4] **86**, 798.
81) Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **17**, 1157.
82) Mordey, Proc. physic. Soc. **40**, 338.
83) A. Schulze, Z. Physik **50**, 448.
84) Zahradniček, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk **1928**, No. 95; Chem. Zbl. **1931** I, 2594

1929.

85) Weiss, Forrer, Ann. Physique [10] **12**, 279.
86) Wever, Haschimoto, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **11**, 293.
87) Kussmann, Scharnow, Z. Physik **54**, 1.
88) Nishiyama, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **18**, 341.
89) Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **18**, 195.
90) Weiss, Forrer, F. Birch, C. r. **189**, 789.

1930.

91) Weiss, Forrer, Proc. physic. Soc. **42**, 413.
92) Constant, Physic. Rev. [2] **36**, 786, 1654.
93) Forrer, J. Physique Radium [7] **1**, 49, 325.
94) Wever, Lange, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **12**, 353.
95) Tyndall, Wertz-Baugher, Phys. Rev. [2] **35**, 292.

1931.

96) Tyler, Philos. Mag. J. Sci. [7] **11**, 596.
97) Strutt, Z. Physik **68**, 632.
98) Vatter, Z. Physik **73**, 260.
99) A. Schulze, Ann. Physik [5] **11**, 937.
100) Bitter, Physic. Rev. [2] **38**, 528.
101) Wolf, Z. Physik **70**, 519.
102) Honda, Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **20**, 323.
103) Akulov, Z. Physik **67**, 794.
103a) Esau, Phys. Z. **32**, 483.

1932.

104) Kersten, Z. Physik **76**, 505.
105) Forrer, Martak, J. Physique Radium [7] **3**, 408.
106) Bitter, Physic. Rev. [2] **41**, 507.
107) Masiyama, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] **21**, 394.
108) Williams, Physic. Rev. [2] **40**, 120; Rev. Sci. Instruments **3**, 675.

1933.

109) Fricke, Z. Physik **80**, 324.
110) Gans, Czerlinsky, Ann. Physik [5] **16**, 625.

Elektrische Eigenschaften

A. Kurtenacker-Brünn

Elektrischer Widerstand

Messungen bei 0—100°

Die folgende Tabelle 39 enthält einige Bestimmungen des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ in der Nähe der Zimmertemperatur (t°) und den Temperaturkoeffizienten $\alpha = (\rho_t - \rho_0)/\rho_0 t$ zwischen 0° und 100°.

Tabelle 39

Material	Temp. °C	Spez. Widerstand ρ (Mikrohm. cm)	$\alpha_{0-100} \cdot 10^3$	Autor
Co, geschmolzen mit einigen Hundertstel % Ni und 0,025—0,05% Metalloiden, 6h bei 900 bis 1000° erhitzt	0	5,5		Copaux[628])
Co Kahlbaum ohne Analyse, geschmolzen, dann abgedreht; Ausglühen bewirkt keine Änderung des Widerstandes	17—18	6,41		Ruer, Kaneko[867])
Sehr reines Metall, ohne Analyse, nicht ausgeglüht.	20	8,07		Mc Lennan, Niven, Wilhelm[1456])
Dieses Material 4 Stunden im Vak. auf dunkle Rotglut erhitzt	20	6,85		
99,8% Co, Cu-haltig, in Drahtform, auf 160° erhitzt	20	9,73	3,26	Reichardt[549])
nicht erhitzt		9,94		
Co mit 0.24% C, 0,14% Si, 1,4% Fe, 1,1% Ni	Raumtemp.	8,59		Honda[1012])
Co I (Heraeus) in Drahtform (vgl. S. 103)	20	6,36	5,92	Holborn[1086])
Co II (Kahlbaum), im Vakuum geschmolzen			6,58	Schulze[1362])
Co III mit < 0,2% Ni und < 0,02% Zn	20	6,48	4,91	Schulze[1362])
99,9% Co, 0,20% Fe, 0,017% S, frei von Ni, Si, C, Ca. Geschmolzen, langsam gekühlt, dann in Drahtform gezogen	17	8,79		Kalmus, Harper[935])
99,6% Co, 0,19% Fe, 0,012% S, 0,084% Si, 0,0066% P, frei von Ni, C, Ca. Wie vor behandelt	22—23	8,985		
Reines Handelskobalt in Drahtform, nicht ausgeglüht			3,66	Bridgman[976])
99,73% Co, 0,14% Fe, 0,019% S, 0,02% Si, 0,09% C in Drahtform, angelassen und heiß gewalzt			4,39	Bridgman[1132])

Literatur S. 508.

Wie man sieht, stimmen die Werte sowohl für den elektrischen Widerstand wie für den Temperaturkoeffizienten sehr schlecht überein. Die Ursache hierfür ist in den Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung sowie der thermischen und mechanischen Vorbehandlung der untersuchten Kobaltproben zu suchen. Wie bei anderen Metallen wird der Widerstand des Kobalts durch Beimengungen aller Art vergrößert, der Temperaturkoeffizient aber verkleinert. Die niedrigsten Werte für den Widerstand, die höchsten für den Temperaturkoeffizienten sind daher als die besten anzusehen. In welchem Maße die thermische Vorbehandlung den Widerstand beeinflussen kann, zeigt der Versuch von Mc Lennan, Niven und Wilhelm, bei dem der Widerstand des untersuchten Kobaltpräparates durch vierstündiges Glühen im Vakuum von 8,07 auf 6,85 Mikrohm.cm herabgesetzt wurde. Auch Kalmus und Harper stellten an einem sehr reinen Kobalt Sinken des Widerstandes um etwa 5% nach mehrstündigem Erhitzen im Vakuum auf 350° fest, bei Handelskobalt sinkt der Widerstand bei der gleichen Behandlung um 14%.

Nach dem Gesagten ist der beste Wert für den Temperaturkoeffizienten der von Holborn festgestellte Wert $\alpha_{0-100} = 0{,}00658$. Als wahrscheinlichster Wert für den spezifischen Widerstand bei 20° ergibt sich $\rho_{20^0} = 6{,}3$—$6{,}4$ Mikrohm.cm. Mit dieser Zahl stimmt auch das in der Tabelle angeführte Messungsergebnis von Copaux ziemlich überein. Er fand bei 0° $\rho_0 = 5{,}5$ Mikrohm. Rechnet man mit dem Temperaturkoeffizienten von Holborn auf 20° um, so ergibt sich $\rho_{20^0} = 6{,}22$ Mikrohm.cm.

Weitere Angaben über den elektrischen Widerstand des Kobalts und seinen Temperaturkoeffizienten bei Temperaturen bis etwa 200° vgl. bei Knott[382]), Hesehus[837]), Hofman[871]).

Messungen bei höherer Temperatur

Holborn[1086]) führte Messungen des spezifischen Widerstandes von Kobalt an zwei sehr reinen Kobaltsorten (s. Tab. 39) zwischen — 192° und 500° C durch. Die Messungsergebnisse sind in Tab. 40 zusammengestellt, in welcher unter R_t/R_0 das Verhältnis der Widerstände bei t° und 0° angeführt ist. α ist der Temperaturkoeffizient.

Tabelle 40

Relativer Widerstand des Kobalts nach Holborn[1086])

	t° C =	— 192		0		100		200		300		400		500
Co I	Rt/Ro =	0,1610		1,0000		1,5922		2,3540		3,3183		4,4552		5,434
	α · 10³ =		3,23		5,92		4,78		4,10		3,43			
Co II	Rt/Ro =	0,135		1,0000		1,6580		2,4778		3,5266		4,5635		5,605
	α · 10³ =		3,86		6,58		4,95		4,23		2,94			

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes zwischen 0 und 100° ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzt.

Zwischen 400 und 500° vollzieht sich die Umwandlung des α-Kobalt in β-Kobalt (vgl. S. 96). Es war zu erwarten, daß sich der Umwandlungspunkt durch eine Unstetigkeit in der Widerstandskurve bemerkbar machen würde. Untersuchungen von Masumoto[1270]) und Schulze[1362]) bestätigen dies.

Masumoto[1270]) untersuchte drei Kobaltsorten und zwar:

	% Fe	% Ni	% C	% P	% S	% Si	% Al	% Mn	% Cu
a)	0,10	0	0,12	0,005	0,027	0,010	Spur	0	0
c)	0,33	Spur	0,006	0,003	0,009	0,055	0,013	0	0

d) war das reinste Produkt. Kobaltnitrat zur Analyse wurde in $(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ übergeführt, dieses wiederholt umkristallisiert und das Kobalt darauf elektrolytisch abgeschieden.

Literatur S. 508.

Alle Proben wurden vor der Untersuchung im Wasserstoffstrom geschmolzen, in Stangen gegossen und dann 3 Stunden auf 1100° erhitzt.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 39 dargestellt. Die Unstetigkeit in der Widerstandskurve liegt beim Erhitzen für reinstes Kobalt d) bei 477° C; die Proben a) und c) zeigen die Umwandlung bereits bei 442° bzw. 427°. Beim Abkühlen wird der normale Widerstand erst bei tieferen Temperaturen erreicht, nämlich bei 403° (d), 400° (a), 360° (c).

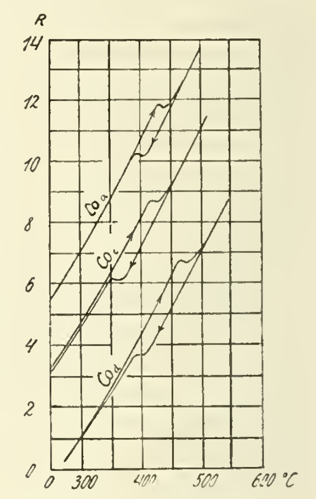


Fig. 39. Elektrischer Widerstand (R) von Kobalt in der Nähe der α-β-Umwandlung nach Masumoto[1270]).

Schulze[1362, 1865, 1900]) führte seine Untersuchungen an den von Holborn (s. oben) benutzten Kobaltproben I und II aus. Die erhaltenen Kurven entsprechen durchaus den von Masumoto gefundenen. Die Temperatur der plötzlichen Richtungsänderung der Kurven wurde beim Erwärmen zu 444° festgestellt, von welcher Temperatur ab sich der Widerstand bis 467° als konstant erwies. Bei fallender Temperatur wurde der normale Widerstand bei etwa 350° erreicht. Ein technisches Kobalt mit 0,47% Fe und 0,26% Mn (Co IV) zeigte wie bei Masumoto die Umwandlungen schon bei niederen Temperaturen, nämlich beim Erwärmen zwischen 403 und 446° und beim Abkühlen bei 150° (vgl. Fig. 40).

Tab. 41 und Fig. 41 enthalten die Ergebnisse der Widerstandsmessungen in der Nähe des Curiepunktes von Schulze[1654, 1865, 1900]). Verwendet wurde ein Draht aus reinem Kobalt (Kobalt III, Tab. 39). Er wurde zuerst mehrere Stunden oberhalb 1300° geglüht, dann bei fallender Temperatur bis etwa 900° und schließlich bei steigender Temperatur bis gegen 1300° beobachtet. Angeführt sind die relativen Widerstände R_t/R_0. Der Widerstand bei 0° betrug $R_0 = 5{,}7229 \cdot 10^{-2}\,\Omega$.

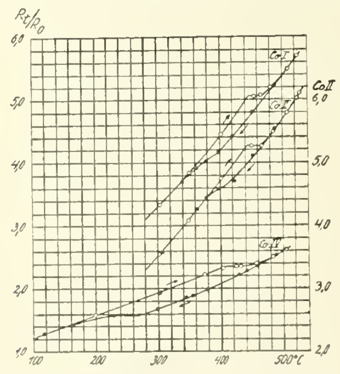


Fig. 40. Elektrischer Widerstand von Kobalt im Gebiete der α-β-Umwandlung nach Schulze.

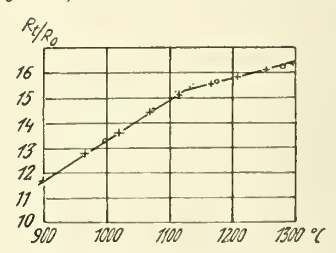


Fig. 41. Elektrischer Widerstand von Kobalt im Gebiete der magnetischen Umwandlung nach Schulze.

Tabelle 41

Widerstandsverhältnis (R_t/R_0) bei steigender und fallender Temperatur

t° (steigend) = →	965,1	898,7	998,3	1075	1177	1283	
R_t/R_0 =	12,74	11,66	13,31	14,49	15,60	16,22	
t° (fallend) = ←	1018,5	1067	1114	1166	1208	1254	1298
R_t/R_0 =	13,54	14,38	15,06	15,55	15,81	16,12	16,32

Literatur S. 508.

Wie man sieht, besteht die Widerstandskurve aus zwei Geraden verschiedener Neigung, die sich bei 1128°, im Curiepunkt, schneiden. Eine Hysteresiserscheinung tritt bei der magnetischen Umwandlung im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der α-β-Umwandlung nicht auf.

Messungen bei tiefen Temperaturen

Mc Lennan, Niven, Wilhelm[1456]) bestimmten die spezifischen Widerstände ρ bis herab zur Temperatur des flüssigen Heliums. Das Material war ein sehr reines Kobaltblech (Analyse nicht angegeben), das teils unmittelbar, teils nach vierstündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut untersucht wurde:

Tabelle 42

Widerstandsverhältnis bei tiefer Temperatur[1456])

	nicht vorbehandelt	geglüht	
T abs.	ρ_T. (Mikrohm.cm)	ρ_T. (Mikrohm. cm)	ρ_T/ρ_{273} (abs.)
293	8,07	6,85	
83	2,22	1,24	0,202
20,6	1,37	0,46	0,075
4,2	1,24	0,45	0,073
2,5	—	0,45	

Meißner und Voigt[1658]) (vgl. auch Meißner[1457])) bestimmten die relativen Widerstände R_T/R_0 von zwei verschiedenen Kobaltproben, die beide nicht ganz rein waren. Das in der Tab. 43 mit I bezeichnete Metall war ein gesintertes Handelsprodukt (Zusammensetzung nicht angegeben), das vor der Untersuchung $2^1/_2$ Stunden im Vakuum erhitzt war. Das Metall II war Kobalt „Kahlbaum" mit 0,05% Cr, 0,01% Mn, $<$ 0,05% Fe; es wurde vor der Untersuchung im Vakuum geschmolzen. Der Widerstand R_0 bei 0° C bzw. 273,16° abs. betrug bei Metall I $1{,}604 \cdot 10^{-2}\,\Omega$, bei Metall II $1{,}324 \cdot 10^{-4}\,\Omega$. Unter R_T/R_{273} red. sind in der Tabelle die nach der Nernstschen Formel (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 S. A 275) für ideal reines Kobalt berechneten relativen Widerstände angeführt:

Tabelle 43

Widerstandsverhältnis bei tiefen Temp. nach[1658])

T abs.	I R_T/R_{273}	II R_T/R_{273}	R_T/R_{273} red.
88,16°	—	0,1901	0,1453
86,92	0,1829	—	0,1410
78,30	—	0,1588	0,1112
77,78	0,1516	—	0,1093
20,45	—	0,0586	0,0019
20,42	0,04628	—	0,0019
4,22	—	0,0608	0,0000
4,20	0,0426	—	0,0000
1,51	0,0431 .	—	—
1,36	—	0,0624	—

Messungen von Holborn[1086]) bei —192° (= 81° abs.) sind in der Tabelle 40 angeführt. Weitere Untersuchungen führte Schimank[901]) durch, der aber, offenbar infolge Verwendung unreinen Materials, zu ganz abweichenden Resultaten kam.

Die in den Tabb. 42, 43 verzeichneten Zahlen zeigen, daß das Kobalt selbst bei den tiefsten Temperaturen nicht supraleitend wird. Der geringe Anstieg

des Widerstandes, der von Meißner und Voigt bei 1,5° abs. und darunter beobachtet wurde, ist auf die Unreinheit der untersuchten Metallproben zurückzuführen. Für die „charakteristische Temperatur" berechnen Meißner und Voigt aus ihren Messungen den Wert $\Theta = 401$ (vgl. auch S. 108).

Einfluß des Druckes und der Dehnung auf den Widerstand

Durch allseitigen Druck wird der elektrische Widerstand herabgesetzt, doch ist die Druckwirkung bei Kobalt bedeutend geringer als bei anderen Metallen. Mit zunehmender Reinheit nimmt die Druckwirkung etwas zu.

Der Einfluß des *Druckes* läßt sich auf zweierlei Art ausdrücken, nämlich erstens durch die Abnahme, die der Widerstand R einer gegebenen Masse Kobalt durch den Druck erfährt. Sie ist durch die Beziehung $R = R_0 (1 + a_R p)$ gegeben, der mittlere Druckkoeffizient a_R ist also $a_R = \frac{R - R_0}{R_0 p}$ · Durch den Druck wird das Volumen des Metalles verkleinert. Bezieht man die Druckwirkung auf das gleiche Volumen Metall, mißt man also den spezifischen Widerstand ρ, den Widerstand eines cm-Würfels, so ergibt sich der zweite, etwas abweichende Druckkoeffizient, nämlich $a_\rho = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho}{dp}$ (vgl. auch Bd. IV 3, 2, A 280).

Bridgman[976, 1057, 1089]) bestimmte für ein sehr reines Kobalt (Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $\alpha = 4{,}39 \cdot 10^{-3}$; vgl. S. 138) zwischen 0 und 12 000 kg/cm² $a_R = -0{,}934 \cdot 10^{-6}$. Ein weniger reines Metall (mit $\alpha = 3{,}66 \cdot 10^{-3}$; S. 138) ergab bei 0° $a_R = -0{,}873 \cdot 10^{-6}$, bei 100° $a_R = -0{,}726 \cdot 10^{-6}$. Für dieses Material berechnet sich bei 0° und 0 Atm. $a_\rho = -1{,}12 \cdot 10^{-6}$.

Durch *elastische Dehnung* nimmt der spezifische Widerstand ρ des Kobalts linear zu. Die Zunahme läßt sich durch die Beziehung $\rho = \rho_0 (1 + \alpha_\rho \cdot \sigma)$ darstellen, worin σ die Spannung in kg/cm² und α_ρ der longitudinale Spannungskoeffizient sind. Bridgman[1057]) bestimmte an einem Kobaltdraht (98,71% Co), bei 30° $\alpha_\rho = 0{,}19 \cdot 10^{-6}$. Der Draht wurde bis 100 g belastet, während die Bruchlast des Drahtes 180 g betrug.

Über die Änderung der Elektrizitätsleitung im Magnetfeld s. „Magnetismus" S. 133.

Thermoelektrisches Verhalten

Thermokraft

Übersicht

Über die Stellung des Kobalts in der thermoelektrischen Spannungsreihe orientiert die in Bd. IV 3, 2, A 286 abgedruckte Tabelle. Daraus ist zu entnehmen, daß das Kobalt sich in Berührung mit fast allen Metallen an der warmen Lötstelle stärker positiv aufladet als an der kälteren. Der positive Strom fließt also an der warmen Lötstelle vom Kobalt zu den anderen Metallen. Nur gegen Wismut ist die Stromrichtung umgekehrt. Nach allgemeiner Übereinkunft erhält die Thermokraft zwischen den Metallen Me I und Me II positives Vorzeichen, wenn der Strom an der auf 0° befindlichen Lötstelle von M I nach M II fließt; es ist also die Reihenfolge zu beachten.

Die Zahlenangaben über die Thermokräfte stimmen, wie die Tabelle 44 zeigt, untereinander sehr schlecht überein. In der Tabelle ist aus den unten zu besprechenden Thermopaaren die Thermokraft E von Kobalt gegen Platin für den Fall berechnet, daß die eine Lötstelle auf 100°, die andere auf 0° gehalten wird:

Literatur S. 508.

Tabelle 44
Thermokraft Kobalt-Platin

E (Co — Pt)	Gemessenes Thermopaar	Autor
— 1,99 Millivolt	Co — Cu	Reichardt[549])
— 1,55	Co — Cu	Pécheux[712])
— 1,68	Co — Pb	Bridgman[992])
— 2,50	Co — Pt	Schulze[1362, 1654])
— 1,90	Co — Ni	Dannecker[872])

Die Abweichungen sind wahrscheinlich auf den verschiedenen Reinheitsgrad der verwendeten Metalle zurückzuführen. Noch stärker abweichende Zahlen finden sich bei älteren Autoren, denen nur sehr verunreinigte Metalle zur Verfügung standen (vgl. z. B. Seebeck[7]), Hankel[44]), Becquerel[157]), Knott u. Mitarb.[223, 345, 382]), Tait[309]), Noll[419])).

Nachstehend sind einzelne Thermopaare näher behandelt, die mit verhältnismäßig reinem Kobalt über ein größeres Temperaturintervall untersucht worden sind.

Einzelne Thermopaare

Kobalt — Platin

Ausgedehnte Untersuchungen in diesem System liegen von Schulze[1362, 1654, 1865, 1900]) vor. Die Reinheit des Kobalts ist durch den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $\alpha = 4{,}91 \cdot 10^{-3}$ (vgl. S. 138) gekennzeichnet. Es wurden zwei Meßreihen ausgeführt. Eine erstreckte sich von 100—1200°,

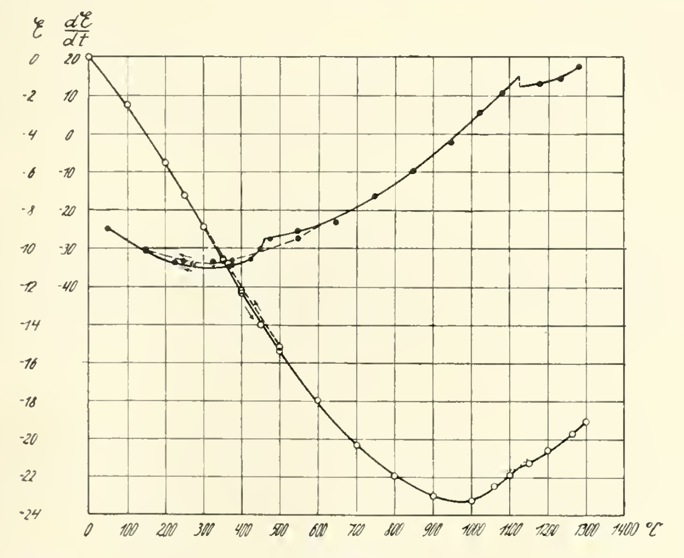


Fig. 42. Thermokraft Kobalt-Platin nach Schulze[1362, 1654]).

geprüft wurde bei steigender und fallender Temperatur. Die zweite Meßreihe hatte besonders die Untersuchung der Thermokraft in der Nähe des magnetischen Umwandlungspunktes (Curiepunkt) zum Gegenstand. Der Kobaltdraht wurde

Literatur S. 508.

dazu mit dem Platindraht in Wasserstoff-Atmosphäre zusammengeschweißt und mitsamt dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement in ein evakuiertes Porzellanrohr eingebaut. Das Ganze wurde mehrere Stunden oberhalb 1300° geglüht und die Thermokraft dann bei fallender Temperatur beobachtet. Die Resultate beider Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle vereinigt und in Fig. 42 graphisch dargestellt. Unter E ist die Thermospannung in Millivolt, unter dE/dt der thermoelektrische Temperaturgradient in Mikrovolt/Grad angegeben.

Tabelle 45

Thermospannung Kobalt/Platin[1362, 1654])

t° C	E (Millivolt) ↓	E (Millivolt) ↑	dE/dt (Mikrovolt/Grad) ↓	dE/dt (Mikrovolt/Grad) ↑
0	0		— 25,0	
100	— 2,50		— 30,4	— 30,8
200	— 5,54	— 5,58	— 33,9	—
250	— 7,24	—	— 34,1	— 33,3
300	— 8,94	— 8,91	— 34,2	— 33,5
350	— 10,65	— 10,59	— 34,5	— 33,1
400	— 12,38	— 12,24	— 33,0	— 30,1
450	— 14,03	—	— 27,8	—
500	— 15,42	— 15,25	— 25,7	— 27,4
600	— 17,99			

t° C	E	dE/dt
700	— 20,34	— 23,5
800	— 21,99	— 16,5
900	— 22,99	— 9,98
1000	— 23,19	— 2,03
1062	— 22,46	—
1103	— 21,92	— 10,6
1152	— 21,27	— 13,3
1203	— 20,60	— 13,1
1264	— 19,73	— 14,3
1299	— 19,10	— 18,0

Man sieht, daß etwa zwischen 300 und 500°, also im Gebiet der α-β-Umwandlung des Kobalts eine kleine thermoelektrische Hysterese auftritt, die sich darin äußert, daß die E-Werte bei fallender Temperatur etwas kleiner sind als bei steigender Temperatur (vgl. S. 97). Der Umwandlungspunkt selbst ist bei steigender Temperatur durch einen Knick in der Kurve des Temperaturgradienten dE/dt gekennzeichnet (bei 465—470°). Bei 350° erreicht der Temperaturgradient ein Minimum.

Im Gebiet der höheren Temperaturen tritt ein Minimum der E-Kurve bei etwa 1000° auf, bei 1128°, dem magnetischen Umwandlungspunkt, besitzt die E-Kurve einen Knick, die Kurve des Temperaturgradienten eine Unstetigkeit.

Weitere Untersuchungen über das Thermopaar Co — Pt vgl. bei Shukow[742]).

Kobalt-Blei

Thermokräfte werden häufig gegen Blei angegeben, weil man annimmt, daß der Thomsoneffekt (vgl. S. 147) im Blei verschwindend klein ist.

Bridgman[992]) stellte an einem reinen Kobalt fest, daß seine Thermokraft gegen Blei zwischen 0 und 100° C durch die Beziehung $E = -17{,}32\,t - 0{,}0390\,t^2$ Mikrovolt (10^{-6} Volt) gegeben ist. Der Strom fließt an der warmen Lötstelle von Kobalt zum Blei.

Wietzel[902]) untersuchte das Thermopaar Co — Pb bei tiefen Temperaturen. Eine Lötstelle wurde stets auf 0° gehalten, an dieser Lötstelle, die hier die wärmere ist, fließt der Strom in der Richtung Co → Pb. Tab. 46 enthält einen Auszug aus den Zahlenwerten:

Tabelle 46

Thermospannung Kobalt/Blei

T abs. =	248,9	220,8	180,4	154,6	120,7	103,2	65,5	20,4	15,2
t° C =	— 24,3	— 52,4	— 92,8	— 118,6	— 152,5	— 170,0	— 207,7	— 252,8	— 258,0
E (Mikrovolt) = +	440	876,5	1350	1569	1772	1836	1894	1888	1884

Literatur S. 508.

Man sieht, daß die E-Werte bei etwa 65° abs. ein Minimum durchlaufen, der Temperaturgradient dE/dt ändert hier also sein Vorzeichen. Bei weiterem Sinken der Temperatur nimmt der Gradient in Übereinstimmung mit dem Nernstschen Wärmesatz ab, um sich dem Nullwert beim absoluten Nullpunkt der Temperatur zu nähern.

Kobalt-Kupfer

Reichardt[549]) benutzte zu den Messungen des Thermopaares Co-Cu ein Kobalt, das neben Spuren von Fe, Ni, Cu 99,8% Co enthielt. Eine Lötstelle wurde auf 0° gehalten, die andere bis auf 250° erhitzt.

Tabelle 47

Thermospannung Kobalt/Kupfer

t° C =	50	75	97,8	125	150	175	200	225	250
E (Mikrovolt) =	—1266	—1987	—2680	—3546	—4381	—5284	—6325	—7339	—8405

Die vorstehenden Zahlen entsprechen der Interpolationsformel

$$E = -23{,}24\,t - 0{,}0413\,t^2 \text{ (Mikrovolt)}$$

Die Thermokraft ist von der Vorbehandlung des Kobalts abhängig. Hartgezogener Draht gab zwischen 20 und 60° für dE/dt den Wert $-26{,}3 \cdot 10^{-6}$ Volt, nach dem Erhitzen zur schwachen Rotglut lieferte er nur $-25{,}8 \cdot 10^{-6}$ Volt. Ein geringer Kupfergehalt des Kobalts setzt die Thermokraft sehr stark herab.

Pécheux[712]) prüfte das Thermopaar Co — Cu bis 900° C. Der Kobaltdraht enthielt 0,2% C + Si und eine Spur Eisen. Die E-Kurve besitzt eine Unstetigkeit bei 280° und einen Wendepunkt bei 550°. Es werden folgende Interpolationsformeln angegeben:

Für 20—280°: $E = -20{,}51\,t + 0{,}027\,t^2$,
,, 280—550°: $E = -24{,}75\,t + 0{,}0135\,t^2$,
,, 580—900°: $E = -10{,}314 + 62{,}59\,t - 0{,}0217\,t^2$.

Kobalt-Nickel

Dannecker[872]) untersuchte die Thermokräfte zwischen Kobalt einerseits, Nickel, Nickeleisen, Nickelin, Konstantan, Neusilber anderseits in dem Temperaturgebiet von — 200 bis + 1000°. Eine Lötstelle wurde immer auf 0° gehalten. Die Tabelle 48 enthält die für das Thermopaar Co-Ni gewonnenen Zahlen. Beide Metalle waren reine Handelsprodukte, ihre Analyse wird aber nicht angegeben.

Tabelle 48

Thermospannung Kobalt/Nickel

t° C	E Millivolt	t° C	E Millivolt	t° C	E Millivolt
— 190	—0,501	— 26	+ 0,028	335	—3,270
—152	—0,288	0	0,0	467	—6,203
— 88	—0,055	19	—0,034	629	—9,143
— 78	—0,046	103	—0,399	813	—10,52
— 59	0,0	240	—1,699	962	—9,520

In Fig. 43 sind die vorstehenden Resultate graphisch dargestellt. Man sieht, daß die E-Kurve zwei Umkehrpunkte (neutrale Punkte) aufweist, einen bei —26°, den anderen bei + 813°. Die Lage der Umkehrpunkte ändert sich übrigens sehr

Literatur S. 508.

mit der Beschaffenheit der untersuchten Metalle. Die Thermokräfte sind auch nicht streng umkehrbar; wenn man bei fallender Temperatur statt wie vorstehend bei steigender Temperatur arbeitet, ergeben sich etwas abweichende Werte.

In Fig. 43 sind auch die mit den verschiedenen Nickellegierungen erhaltenen Resultate aufgenommen. In allen Fällen treten zwei Umkehrpunkte auf.

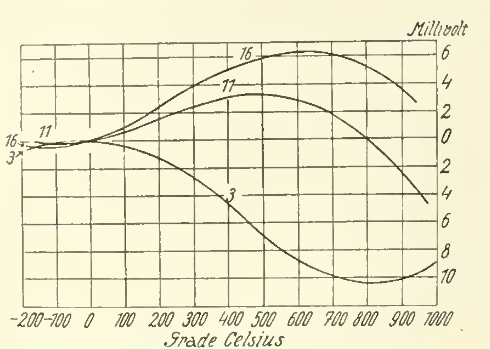


Fig. 43. Thermokraft Kobalt-Nickel (Kurve 3), Kobalt-Nickelin (Kurve 11), Kobalt-Neusilber (Kurve 16) nach Dannecker[872]).

Einfluß des Druckes auf die Thermokraft

Bridgman[992]) untersuchte die Thermokräfte, welche in einem Element auftreten, dessen beide Schenkel aus demselben Kobaltdraht bestehen, von denen aber der eine unter Atmosphärendruck, der andere unter erhöhtem Druck (bis 12 000 kg/cm²) steht. Der Strom fließt an der warmen Lötstelle von dem gepreßten Schenkel zu dem ungepreßten. Die auftretenden Thermokräfte sind in Tab. 49 in Mikrovolt angegeben:

Tabelle 49

Thermospannung Kobalt/Kobalt (unter Druck)

t	p = 2000	4000	8000	12 000 kg/cm²
20° C	E = 0,59	1,20	2,37	3,52
40	E = 1,22	2,48	4,94	7,34
60	E = 1,91	3,86	7,70	11,47
80	E = 2,65	5,33	10,59	15,90
100	E = 3,48	6,92	13,60	20,61

Einfluß der Magnetisierung

Die Thermokraft von Kobalt gegen Kupfer nimmt nach Grondahl und Karrer[806]) mit wachsender Stärke des Magnetfeldes (bis 2700 Gauß) ständig ab. Weitere Angaben bei Mc Corkle[1133]). Thermokraft zwischen magnetisiertem und nicht magnetisiertem Kobalt s. Bidwell[625c]).

Der Peltier-Effekt

(Definition vgl. Bd. IV/3, 2, A 294) wurde von Bridgman[992]) zwischen 0 und 100° C für angelassenen Kobaltdraht gegen Blei zu

$$\pi = (-17{,}32 - 0{,}078\, t)\,(t + 273) \cdot 10^{-6}\ \text{Volt}\ (= \text{Joule/Coulomb})$$

bestimmt.

Bridgman berechnete auch die Peltier-Wärmen von allseitig gedrücktem Kobalt gegen nicht gedrücktes Kobalt. Der Strom bewirkt Erwärmung, wenn er gegen das gedrückte Kobalt fließt. Die Tabelle 50 enthält einen Auszug aus den Resultaten. π ist in Joule/Coulomb · 10^6, der Druck p in kg/cm² angegeben:

Literatur S. 508.

Tabelle 50
Peltierwärmen Kobalt/Kobalt (unter Druck)

t^0 C	p = 2000	4000	8000	12 000 kg/cm_2
0	π = — 7,6	—15,8	—30,8	—45,9
20	— 8,8	—18,2	—36,1	—53,6
40	—10,3	—20,7	—41,6	—62,2
60	—11,6	—23,7	—47,3	—71,0
80	—13,8	—26,8	—52,3	—80,3
100	—16,8	—30,9	—57,0	—90,5

Der **Thomson-Effekt** (Definition vgl. Bd. IV, 3, 2, A 296) beträgt nach Bridgman[992]) für Kobaltdraht nicht angegebener Reinheit zwischen 0 und 100° C:

$$\sigma = -0{,}078\,(t + 273) \cdot 10^{-6} \text{ Volt/Grad.}$$

Über den inversen Thomson-Effekt (Benedicks-Effekt) vgl. Benedicks[993]).

Kobalt als Elektrode von Gasentladungen

Photo-Elektronenemission

Welch[1458]) bestimmte den photoelektrischen Schwellenwert (langwellige Grenze) für Kobalt zu 3165 Å. Die Oberfläche des Kobalts ergibt in monochromatischem Licht mit der Zeit abnehmende Intensitäten des photoelektrischen Stromes; die Abnahme der Intensität erfolgt um so rascher, je längerwellig die angewandte Strahlung ist. In der Nähe des Schwellenwertes ist die Abnahme besonders groß. Die Ermüdung wird durch Verschmutzung der Oberfläche des Metalles erklärt (vgl. auch Welch[1852])).

Nach Cardwell[1531]) besitzt kubisches (β-)Kobalt eine höhere lichtelektrische und glühelektrische Empfindlichkeit als hexagonales (α-)Kobalt. Besonders groß ist die Empfindlichkeit im Umlagerungsgebiet beider Gitter. Messungen an sehr reinem, sorgfältig entgastem Kobalt ergaben, daß die sprunghafte Änderung der lichtelektrischen und glühelektrischen Emission bei 850° erfolgt. Diese Umwandlungstemperatur liegt viel höher, als sie von anderen Autoren auf Grund der Änderungen verschiedener physikalischer Eigenschaften gefunden wurde (vgl. S. 97). Da aber die Temperatur der α-β-Umwandlung des Kobalts mit der Reinheit des Metalles ansteigt, hält Cardwell die für sein sehr reines Co gefundene Umwandlungstemperatur für die richtige.

Über den Einfluß der Entgasung auf die photoelektrischen Eigenschaften vgl. Davies[1459]), Bandopadhaya[1460]), Nakaya[1538]).

Nach Günther-Schulze[1185]) läßt sich die Ablösearbeit φ von Elektronen aus dem normalen Kathodenfall V_n durch die Beziehung $V_n = C \cdot \varphi$ zu $\varphi = 3{,}86$ Volt berechnen; die Konstante C ist vom Gase abhängig.

Thermionenemission: Das Kobalt gibt in der Hitze ähnlich den meisten anderen Metallen nur positiv geladene Alkaliionen ab (Wahlin[1758])).

Normaler Kathodenfall (Definition und Meßmethoden vgl. Bd. IV 3, 2, A 300): Schaufelberger[1186]) bestimmte den normalen Kathodenfall von Kobalt in Luft bei sorgfältigem Ausschluß jeder Spur Wasserdampf zu 381 Volt.

Über die Kathodenzerstäubung des Kobalts vgl. Meyer, Güntherschulze[1274, 1801]), sowie S. 622.

Kobaltlichtbogen: Für den normalen Gleichstromlichtbogen besteht zwischen der Stromstärke i, der Spannung e und der Länge l (in mm) die Ayrtonsche

10*

Literatur S. 508.

Beziehung: $e = a + b\,l + \frac{c + d\,l}{i}$, worin a = 20,71, b = 2,05, c = 2,07, d = 10,12 zu setzen ist (Guye, Zébrikow[679])).

Weitere Beobachtungen an Kobaltlichtbögen vgl. Cady[873]), Nagaoka, Sugiura[1187]).

Literatur S. 508.

Elektromotorisches und elektrochemisches Verhalten

R. Burian-Brünn

Gleichgewichtspotentiale einfacher Kobaltionen

(ε_h vor der Potentialangabe bezieht den Wert auf die Normalwasserstoff- als Nullelektrode)

Konventionelle „elektrolytische Potentiale“

Wie bei Eisen und Nickel ist auch beim Kobalt die Ermittlung der Gleichgewichtspotentiale durch eigentümliche Verzögerungserscheinungen in der Einstellung und durch die Abhängigkeit der Potentiallage von geringen Mengen, vom Metall aufgenommenen Sauerstoffs bzw. Wasserstoffs erschwert. Da auch seine Ionen in erheblichem Maße hydratisiert erscheinen und zur Selbstkomplexbildung neigen, ist die Feststellung des konzentrationsrichtigen „Ansprechens“ der Elektroden und damit verbunden, die Berechnung der Normalpotentiale nicht mit Sicherheit durchführbar.

Einen indirekten Weg zur Ermittlung des Kobaltnormalpotentials beschritten Heymann und Jellinek[69]), die das Gleichgewicht des Vorganges $Ni + Co^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + Co$ mittels Nickel-, bzw. Nickel- und Kobaltpulver in Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und $Ni(NO_3)_2$ untersuchten. Sie fanden für $K = \frac{n_{Ni^{\cdot\cdot}}}{n_{Co^{\cdot\cdot}}} = 0{,}125 \pm 0{,}00625$ bei 25°. Aus K und dem Normalpotential des Nickels ${}_0\varepsilon_h^{Ni} = -0{,}241$ berechnen sie (${}_0\varepsilon_h^{Co} = {}_0\varepsilon_h^{Ni} + 0{,}0295 \log K$) das Normalpotential des Kobalts ${}_0\varepsilon_h^{Co}$ zu $-0{,}268$ V $\pm$ 0,001 V.

Der Bericht Druckers[58]) führt folgende, als zur Zeit wahrscheinlichste Normalpotentiale an:

$Co \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ .... ${}_0\varepsilon_h = -0{,}255$ V*).
$Co^{\cdot\cdot} \rightarrow Co^{\cdot\cdot\cdot} + 1\ominus$ .... ${}_0\varepsilon_h = +1{,}79$ V**).
$Co \rightarrow Co^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ominus$ .... ${}_0\varepsilon_h = +0{,}4$ V.

Potential des Vorganges $Co \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + 2\ominus$

Die älteren Versuche, das reversible Kobaltpotential aus dem elektromotorischen Verhalten stromdurchflossener oder unmittelbar durch kathodische Polarisation beeinflußter Elektroden abzuleiten, können als überholt gelten und sind hier bloß des entwicklungsgeschichtlichen Interesses wegen angeführt. — Von

*) Dieser Wert dürfte durch ein Versehen aufgenommen worden sein, da er genau demjenigen entspricht, den Lamb und Larson[36]), auf deren Arbeit er sich bezieht, für eine äquivalentnormale Kobaltchloridlösung berechnet haben, während sie daselbst das Normalpotential zu ${}_0\varepsilon_h = -0{,}237$ V ableiten.

**) Siehe jedoch Seite 153.

Literatur S. 171.

der Voraussetzung ausgehend, daß die Kathode beim Zersetzungspunkt ihr reversibles Potential einnehme, gibt Le Blanc[5]) das des Kobalts gegen n-$CoSO_4$ mit $\varepsilon_h = -0{,}44$ V an. — Muthmann und Fraunberger[17]) bestätigen durch eigene Versuche diesen Wert und halten ihn als negativsten für einen, der dem wahren zunächst komme. — Coffetti und Foerster[18]) folgern für die gleiche Kombination aus der Unstetigkeit im Verlauf der kathodischen Stromspannungskurve ein ε_h von $-0{,}52$ V. — Unmittelbar nach der elektrolytischen Abscheidung oder nach kathodischer Polarisation in reinem Wasser zeigt Kobalt gegen n-$CoSO_4$: $\varepsilon_h = -0{,}34$ V. Muthmann und Fraunberger geben wohl an, daß sich hierbei auf der Elektrode eine Wasserstoffbeladung ausbilde, verneinen aber die Möglichkeit ihres Einflusses auf die Potentiallage (siehe auch [71])).

Nachdrücklich weisen sie aber darauf hin, daß eine derartige Wirkung dem Sauerstoff zuzuschreiben sei, gleichgültig ob dieser durch bloße Lufteinwirkung („Luftpotentiale"), durch rein chemische oder durch anodische Behandlung die Elektroden belade, die dadurch die Fähigkeit verlieren, sich mit ihren Ionen ins Gleichgewicht zu setzen und edlere Potentiale anzeigen. Kathodisch vorbehandeltes Kobalt ($\varepsilon_h = -0{,}34$ V) zeigt bei Gegenwart von freiem Sauerstoff fast momentan das Luftpotential ($\varepsilon_h = -0{,}03$ V). (Siehe auch unter „Massives Kobalt".) In gleichem Sinne, doch stärker, wirkt chemische Behandlung mit konzentrierter Chromsäure ($\varepsilon_h = +0{,}08$ V) und 16%iger Schwefelsäure; zu extrem edlen Werten führt anodische Polarisation in Kalilauge ($\varepsilon_h = +0{,}75$ V. — Dieses und die vorhergehenden Potentiale sind gegen n-$CoSO_4$ gemessen.)

Durch diese Untersuchungen sowie durch die Schildbachs[25]), aus denen der potentialsenkende Einfluß einer Wasserstoffbeladung hervorgeht und die die Langsamkeit der Potentialeinstellung erweisen, hat das heute noch nicht befriedigend gelöste Problem der Ermittlung wahrer, d. i. rein dem Ionisationsvorgang eigentümlicher Potentiale eine wesentliche Klärung erfahren.

Kobaltpulver, im Wasserstoffstrom reduziert, im Stickstoffstrom erkaltet, zeigt nach Schildbach[25]) unter Luftausschluß beim Einbringen in 1 n-$CoSO_4$ bei 20° $\varepsilon_h = -0{,}121$ V. Das Potential fällt stetig zu unedleren Werten ab und wird erst nach 140 Minuten konstant: $\varepsilon_h = -0{,}319$ V. Die Einstellung erfolgt um vieles rascher, wenn die Elektrode mit dem Elektrolyten bei Siedehitze zusammengebracht wird. Das Potential beträgt bei 20° $\varepsilon_h = -0{,}318$ V und wird nach 48 Stunden mit $\varepsilon_h = -0{,}316$ V konstant. Es spricht konzentrationsrichtig an (ε_h: Co/0,1 n-$CoSO_4 = -0{,}339$ V) und nimmt, in die konzentriertere Lösung zurückgebracht, wieder den ursprünglichen Wert an. In Kobaltchloridlösungen ergeben sich dagegen zwischen 1 n- und 0,1 n-Lösungen unerwartet große Differenzen ($\varepsilon_h = -0{,}293$ V, bzw. $-0{,}339$ V). Aus dem Potential gegen die Sulfatlösung war das früher geltende Normalpotential des Kobals ($_0\varepsilon_h = -0{,}29$ V) abgeleitet worden ([39, S. 181]) [26]) [29])). — Gasförmiger Wasserstoff scheint, wie auch Untersuchungen beim Abscheidungsvorgang (siehe diesen, S. 158) zeigen, keinen Einfluß auf die Potentiallage auszuüben (siehe auch [71])), wohl aber Wasserstoff, der vom Metall bei kathodischer Beladung aufgenommen wird. In Kalilauge kathodisch polarisiertes Kobaltpulver zeigt gegen n-$CoSO_4$ $\varepsilon_h = -0{,}410$ V und stellt sich erst nach 77 Stunden auf einen konstanten Wert ($\varepsilon_h = -0{,}339$ V) ein. (Siehe auch S. 159.)

Massives Kobalt zeigt gegenüber fein verteiltem um 3 Centivolt edlere Potentiale ([39, S. 181])). Ein Kobaltstab gab gegen n-$CoSO_4$: $\varepsilon_h = -0{,}03$ V, unmittelbar nach dem Abschleifen $\varepsilon_h = -0{,}26$ V, nach kurzem, wenige Sekunden währendem Verweilen an Luft $\varepsilon_h = -0{,}07$ V [17]). — Gegen m-$CoCl_2$ beträgt das Potential nach Lamb und Larson[36]) bei 25° $\varepsilon_h = -0{,}137$ V. —

Literatur S. 171.

Frische Bruchflächen von Elektrolytkobalt geben sowohl gegen 1 n- als auch gegen 0,1 n-$CoSO_4$ ε_h = — 0,25 V, also offenbar auch nicht Gleichgewichtspotentiale[18]). Durch Schaben von Kobaltblech in 1 n-$CoCl_2$ erhielten E. Müller und Janitzki[71]) bei stärkster Reibung unter Wasserstoff und Stickstoff sehr nahe übereinstimmend ε_h = — 0,292 V, einen Wert, der dem von Schildbach[25]), (s. oben) an Kobaltpulver gegen die gleiche Lösung beobachteten sehr nahe kommt.

Für elektrolytisch abgeschiedenes Kobalt fand Neumann[6]) ε_h = — 0,26 V gegen 1 n-$CoSO_4$ und $CoCl_2$. — Nach Abegg und Labendzinski[15]) geben elektrolytische Kobaltüberzüge auffallend konstante Potentiale, wenn sie glatt und zusammenhängend sind; sie sprechen auch gut auf Konzentrationsänderungen an, wie Tab. 51 zeigt. — Lamb und Larson[36]) beobachteten

Tabelle 51

Ruhepotentiale ε_h elektrolytisch abgeschiedenen Kobalts in Volt

Abegg und Labendzinski[15]). Zimmertemp.				Lamb und Larson[36]) t = 25°	
Elektrolyt:	$CoSO_4$	$CoCl_2$	$Co(NO_3)_2$		$CoCl_2$
Äquiv./Liter				Äquiv./Liter	
1	— 0,328	— 0,304	— 0,302	2	— 0,253
0,1	— 0,348	— 0,339	— 0,333	0,1	— 0,270
0,01	— 0,370	— 0,362	— 0,361	0,02	— 0,296

für Elektrolytkobalt, das aus rein-wässerigen, bzw. Borsäure- oder Ammonchloridhaltigen $CoCl_2$-Lösungen auf Platin oder Kohle niedergeschlagen war, gegen $CoCl_2$-Lösungen Potentiale, die mehrere Stunden, ja Tage innerhalb eines Millivolts konstant blieben. Sie liegen der Berechnung des von Drucker[58]) angegebenen Normalpotentiales (S. 148) zugrunde. Ihnen schließt sich das von Denham und Pennycuick[40]) gegen 0,27 n-$CoCl_2$ bei 25° beobachtete ε_h = — 0,275 V sehr nahe an.

Anhangsweise sei erwähnt, daß Newbery[34]) einen potentialveredelnden Rühreinfluß gefunden zu haben glaubt, der in n-$CoSO_4$ 0,13 V und in n-$CoCl_2$ 0,07 V beträgt. Doch machen Arbeitsweise und Ausgangspotentiale es gewiß, daß luftpassive Elektroden zur Untersuchung gelangt waren.

Einfluß von Zusätzen. Äquivalente Zusätze von Alkalisalzen gleichen Anions verunedeln das Potential des Kobalts gegen Lösungen seiner Nitrate, Chloride und Sulfate. Die Wirkung nimmt in der angeschriebenen Reihenfolge der Salze zu und steigt beim Verdünnen der Lösungen[15]).

Denham und Pennycuick[40]) untersuchen den Einfluß von Chloriden des K, Mg, Al, Zn auf das Kobaltpotential gegen 0,27 n-$CoCl_2$ und fanden, wie Tab. 52 zeigt, daß die Komplexbildung, die auch Abegg[15]) für den Potentialrückgang durch Zusätze gleichen Anions ver-

Tabelle 52

Einfluß von Zusätzen auf das Potential Co/0,27 n-$CoCl_2$ (Potential ε_h in Volt, t = 25°)

Gramm-Äqu./l	KCl	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$AlCl_3$
—	— 0,275	— 0,275	— 0,275	— 0,275
0,57	— 0,283	— 0,280	— 0,278	— 0,277
1,14	— 0,290	— 0,283	— 0,281	— 0,279
2,28	— 0,297	— 0,287	— 0,284	— 0,278

Literatur S. 171.

antwortlich gemacht hatte, mit steigender Konzentration der Zusätze wächst. Ein nennenswerter Unterschied in dem Einfluß auf die Komplexbildung durch $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ besteht nicht, eher ist im Gegensatz zu dem, was nach der Elektro-Affinitätstheorie zu erwarten wäre, der Einfluß des $ZnCl_2$ größer als der des $AlCl_3$.

Potential des Vorganges $Co^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot}$.

Wegen der Theorie der Oxydations-Reduktionspotentiale sei auf Bd. IV, 3. Abt., 2. T. S. A 312 verwiesen.

Das $Co^{\cdot\cdot\cdot}/Co^{\cdot\cdot}$-Potential wurde in schwefelsauren Sulfatlösungen erstmalig von Oberer[13]) bestimmt, der die Spannung nachfolgender Ketten bei 0° maß (nach [26])):

Tabelle 53

$Pt_{blank}/xCo_2(SO_4)_3,\ y\,CoSO_4,\ 1\ m\text{-}H_2SO_4/1\ m\text{-}H_2SO_4,\ Hg_2SO_4/Hg.$

x, y = Grammol/Liter Lsg., At.% $= \frac{100 \cdot 2x}{2x + y}$, S = Kettenspannung, ε_h = Einzelpotential, Δ = die auf Grund der Annahme vollständiger Dissoziation berechnete Pot.-Diff. gegen das Normalpotential $_0\varepsilon'_h$ (2x = y). Bezüglich der Berechnung von ε_h siehe unten.

x	y	At.% Co···	S	ε_h	Δ	$_0\varepsilon'_h$	Mittel
0,0173	0,465	6,92	1,031	1,678	0,061	1,739	
0,0175	0,0580	37,63	1,067	1,714	0,012	1,726	1,732
0,0486	0,0881	42,45	1,085	1,732	—0,002	1,730	

Die starke Azidität der Lösung wird durch die Zersetzlichkeit des Kobaltisulfates ($Co_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + O$) und seine Neigung zur Hydrolyse bedingt. Diese geht zwar langsamer als die Zersetzung vor sich, kann aber Titrationsfehler und katalytische Störungen verursachen. Jahn[22]), der ausgedehnte Untersuchungen über das Kobalti-Oxydationspotential durchgeführt hat, gibt an, daß 3 n-H_2SO_4 die für die Untersuchungen günstigste Azidität ist, und zeigt, daß die Potentiallage durch zwei gegenläufige Vorgänge beeinflußt wird: einerseits durch die potentialsenkende Abnahme des Oxydationstiters, andererseits durch die Langsamkeit der Potentialeinstellung von niederen zu höheren Werten. Blankes Platin erreicht erst nach 2—3 Tagen einen Höchstwert, ohne daß es aber zur Bildung ausgesprochener Maxima kommt. Werden aber die unangreifbaren Elektroden mit Kobaltoxyden überzogen und geglüht, so bilden sich an ihnen schon nach wenigen Stunden Maxima aus, die um 0,03—0,04 Volt edler liegen als an blankem Platin. Elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes Kobalthydroxyd gibt noch etwas edlere Werte, fördert aber die Zersetzung des Kobaltisalzes.

Durch Ozonisierung schwefelsaurer Lösungen lassen sich in bezug auf den Ozonpartialdruck einigermaßen stationäre Zustände zwischen den beiden Oxydationsstufen des Kobalts herstellen (75—83 At.% $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechend 5—10 % O_3), und zwar unabhängig davon, ob die Lösungen von vornherein einen höheren oder niedrigeren $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt hatten, als diesen entspricht.

Die Messungen erfolgten bei 0°. Für die Tab. 54 wurden die Werte ausgewählt, die an mit geglühtem Kobaltoxyd überzogenen Platinelektroden erhalten worden waren.

Literatur S. 171.

Tabelle 54

Pt$_{Co-ox.}$/x $Co_2(SO_4)_3$, y $CoSO_4$, 1,5 m-H_2SO_4/0,1 m-$CoSO_4$, 1,5 m-H_2SO_4, H_2/Pt
(Bezeichnungen s. Tab. 53; Berechnung von ε_h s. unten)

x	y	At.% $Co^{\cdot\cdot\cdot}$	S	ε_h	Δ	$_0\varepsilon'_h$	Mittelwerte	
0,015	0,084	26,32	1,753	1,739	0,024	1,763	1,764	1,762
0,0145	0,079	26,86	1,757	1,743	0,024	1,767		
0,013	0,064	28,9	1,756	1,742	0,021	1,763		
0,0195	0,071	35,5	1,765	1,751	0,014	1,765	1,764	
0,017	0,056	37,8	1,766	1,752	0,012	1,764		
0,0185	0,053	41,2	1,770	1,756	0,007	1,763		
0,0325	0,049	57,0	1,781	1,767	−0,007	1,760	1,760	
0,035	0,050	58,0	1,782	1,768	−0,008	1,760		
0,039	0,030	72,1	1,794	1,780	−0,023	1,757	1,759	
0,045	0,030	75,0	1,800	1,786	−0,026	1,760		

Lamb und Larson[36]) haben bei 0° und 16° (der höchsten Temperatur bei der noch Messungen mit $Co_2(SO_4)_3$ durchgeführt werden können) die Spannungen S von Ketten mit $Co^{\cdot\cdot\cdot}/Co^{\cdot\cdot}$-Elektroden bestimmt:

Tabelle 55

El./x $Co_2(SO_4)_3$, y $CoSO_4$, 2 m-H_2SO_4/2 m-H_2SO_4, H_2/Pt
(El. = Gold, blankes oder mit Kobaltoxyd überzogenes Platin.)
(Bezeichnung s. Tab. 53; Berechnung v. ε_h s. unten.)

Temp.	At.% $Co^{\cdot\cdot\cdot}$	S	ε_h	Δ	$_0\varepsilon'_h$	Mittel	Elektrode
0°	31,57	1,7536	1,7506	0,0183	1,7689	1,7690	Platin (Co-ox.?)
		1,7568	1,7538		1,7721		Au
	36,77	(1,7426	1,7216	0,0128	1,7344)		Pt (blank?)
		1,7562	1,7532		1,7660		Au
16°	25,38	1,7662	1,7767	0,0269	1,8036	1,8035	Pt
		1,7690	1,7795		1,8064		Au
	30,55	1,7692	1,7797	0,0204	1,8001		Pt
		1,7736	1,7841		1,8045		Au

Die Autoren berechnen unter der Annahme, daß der Temperaturkoeffizient der Normalwasserstoffelektrode über dieses Temperaturintervall gleich Null sei, aus den bei 0 und 16° beobachteten Kettenspannungen das Normal-Oxydations-Reduktionspotential des Kobalts für 25° zu $_0\varepsilon'_h = +1{,}817$ V, und seinen Temperaturkoeffizienten zu + 0,00169 V/1° C.

Die in den Tabellen 53, 54, 55 angeführten ε_h und damit auch die $_0\varepsilon'_h$-Werte sind auf das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode bei 25°: $_0\varepsilon_h = 0$ bezogen. Um die gegen verschiedene Bezugselektroden gemessenen Kettenspannungen auf diese (ja überhaupt auf eine) gemeinsame Basis bringen zu können, wurde durch eigene Untersuchungen (Burian), das Potential der Merkurosulfatelektrode für SO_4'' = 1 Mol/Liter bei 25° zu $_0\varepsilon_h = 0{,}6148$ V ermittelt, der Temperaturkoeffizient der Hg/Hg_2SO_4, 1 m-H_2SO_4-Elektrode zu + 0,00051 V/1° C bestimmt und der der (Pt)/H_2, 2 m-H_2SO_4-Elektrode zu + 0,00089 V/1° C berechnet. Aus Messungen elektromotorischer Kräfte (Åkerlöf, J. Amer. chem. Soc. 48, S. 1160, Harned und Åkerlöf, Physikal. Z. 27, S. 411) und

Literatur S. 171.

von Gefrierpunktserniedrigungen (s. Lewis-Randall: Thermodynamik, deutsch bei Springer 1927) wurden die Aktivitätskoeffizienten γ_{SO_4} (für SO_4'') und γ_H (für $H^{\cdot}$) unter Annahme der Gleichgewichtskonstanten $k = 0{,}03 = m \cdot \frac{H^{\cdot} \cdot SO_4''}{HSO_4'}$ berechnet. Es ergibt sich dann, daß die von Oberer gemessenen Kettenspannungen um 0,647 V zu vergrößern, die von Jahn um 0,014 V und die von Lamb und Larson um 0,003 V zu verkleinern sind, um aus ihnen zu den Potentialen ε_h zu gelangen, die auf die oben genannte Nullelektrode bezogen sind. — Die Aktivitätskoeffizienten wurden für 25° berechnet; für γ_H in 1,5 m- und in 2-m H_2SO_4 wurde die gleiche Temperaturabhängigkeit angenommen.

m H_2SO_4	γ_{SO_4}	γ_H
m = 1,0	0,030	0,560
1,5	0,025	0,837
2,0	0,015	1,020

Das Normalpotential des Vorganges $Co^{\cdots} + \ominus \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot}$ ergibt sich dann für 0° zu ${}_0\varepsilon'_h = 1{,}765$ V, bei 25° zu ${}_0\varepsilon'_h = 1{,}822$ V. Sein Temperaturkoeffizient über dieses Gebiet beträgt + 0,00217 V/1° C.

Der graphischen Darstellung (Fig. 44) wurde der Wert für 0° zugrunde gelegt. Jahn weist darauf hin, daß mit steigendem Verhältnis Co^{III}/Co^{II} die beobachteten Potentiale hinter den berechneten zurückbleiben. Diese Erscheinung steht nicht im Widerspruch zur Theorie, da die Kurve in der Tat flacher liegen muß als die gezeichnete, wenn ihre Berechnung nicht auf Grund der Annahme vollständiger oder doch unveränderlicher Dissoziation erfolgt, sondern unter Berücksichtigung einer mit wachsender Konzentration fallenden Dissoziation. (Siehe auch die Mittelwerte der Messungen Jahns.) Der Fig. 44 ist ferner zu entnehmen, daß Elektroden aus blankem Platin übereinstimmend um einige Centivolt unedlere Potentiale anzeigen als solche aus Gold oder mit Kobaltoxyd überzogenem Platin.

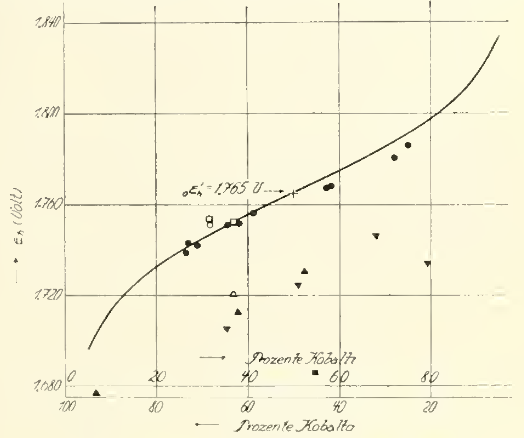


Fig. 44. Potential verschiedener Elektroden in $Co^{\cdot\cdot}$-$Co^{\cdots}$-lösungen mit veränderlichem Verhältnis $Co^{\cdot\cdot}/Co^{\cdots}$.
Elektroden: blankes Platin: ▲[13]), ▼[22]), △[36]).
Gold: □[36]), Iridium: ■[22])).
Platin, mit Kobaltoxyd überzogen: ●[22]), ○[36]).

Da das Kobaltisulfat unter den leicht regenerierbaren Oxydationsmitteln das höchste Oxydationspotential besitzt, hat sein elektromotorisches Verhalten und seine Darstellung auch praktisches Interesse. Über letztere siehe Swann jr, Xanthakos[68]).

Potentiale in alkalischen Lösungen

In alkalischen Lösungen ist der Gehalt an freien Kobaltionen, die sich mit dem Metall elektromotorisch ins Gleichgewicht setzen können, sehr gering und auf eine andere Weise als durch Potentialmessungen kaum zu ermitteln. Ihre Berechnung erfolgt mittels der bekannten Potentialformel $\varepsilon_h = {}_0\varepsilon_h + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln C_{Co^{\cdot\cdot}}$, in der ε_h das gemessene Einzelpotential einer Kobaltelektrode und ${}_0\varepsilon_h$ das Normalpotential bedeuten, das aus Messungen gegen Lösungen einfacher Salze abgeleitet

Literatur S. 171.

ist. Bei derlei Messungen ist streng darauf zu achten, daß die Elektrode aktiv bleibt und das von ihr angezeigte Potential tatsächlich dem Ionisationsvorgang entspricht, vor allem also, daß Luftsauerstoff von der Elektrode sorgfältig ferngehalten wird, da er in Verbindung mit dem alkalischen Medium besonders stark passivierend wirkt.

Potential Co/CoO_2'' (Kobaltoat)

Kobalt löst sich anodisch in starker Alkalilauge unter Bildung einer blaugefärbten Lösung auf. Diese Lösung enthält Kobaltoat (vgl. S. 165), das sich nach $Co^{\cdot\cdot} + 4\,OH' \rightleftarrows CoO_2'' + 2\,H_2O$ (a) oder nach $Co^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows HCoO_2' + H_2O$ (b) bildet. Im Falle (a) gilt $[Co^{\cdot\cdot}][OH']^4/[CoO_2''] = K_1$, im Falle (b) aber $[Co^{\cdot\cdot}][OH']^3/[HCoO'_2] = K_2$. In jedem Falle muß die Lösung freie $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, die dem undissoziierten Anteil und, — da die Dissoziation, wie unten gezeigt wird, äußerst klein ist —, der Gesamtmenge an dem Salz proportional sind.

Von diesen Erwägungen ausgehend, haben Grube und Feucht[38]) Messungen an kathodisch aktivierten Kobaltelektroden in 8 n-KOH-Lösungen unter Wasserstoffatmosphären durchgeführt. ($t = 25^0$.)

Die ${}_0\varepsilon_h''$-Werte der Tab. 56 sind für die Konzentration 1 an Kobaltoat (in 8 n-KOH) nach der Formel: ${}_0\varepsilon_h'' = \varepsilon_h - 0{,}029 \cdot \log C_{CoO_2''}$ berechnet.

Die Potentiale sprechen anbetrachts der Versuchsfehler befriedigend auf Konzentrationsveränderungen an. Aus dem in der 4. Kolumne (berechnet nach der eben zitierten Formel) angeführten Gehalt an freien Kobaltionen geht hervor, daß das Kobalt in stark komplexer Form vorliegt.

Tabelle 56

Grammatome Co im Liter Lsg.	ε_h in Volt	${}_0\varepsilon_h''$	Grammionen $Co^{\cdot\cdot}$ im L.
0,0233	—0,565	—0,518	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
0,0213	—0,568	—0,519	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
0,00915	—0,578	—0,519	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
0,00254	—0,601	—0,526	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$

Gleichgewichtspotentiale komplexer Kobaltionen

Kobalt(2)-ammine. Wegen der großen Oxydierbarkeit ammoniakalischer $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen ist bei Messungen an ihnen Luftausschluß unbedingt geboten.

Lamb und Larson[36]) bestimmten die Spannungen von Ketten:

Tabelle 57

$Co/m\ NH_4OH$, m'-$CoCl_2$/1 n-KCl/1 n-NaOH, HgO/Hg bei 25^0*)

m	übereinstimmend = 6 Grammäquiv./l							
m′ (Grammäquival/l)	0,00475	0,0052	0,0095	0,0190	0,0380	0,057	0,076	0,095
S (Mittel)	—0,759	—0,758	—0,748	—0,733	—0,730	—0,728	—0,724	—0,720
${}_0\varepsilon_h$	—0,548	—0,548	—0,546	—0,541	—0,546	—0,549	—0,549	—0,548

*) Das Potential der Bezugselektrode haben die Verfasser zu $\varepsilon_h = 0{,}142$ V bestimmt. ($t = 25^0$.)

Literatur S. 171.

Aus den Kettenspannungen S wurde das Potential $_0\bar{\varepsilon}_h$ einer Lösung berechnet, die sechsfach normal an NH_3 und einfach molar an $CoCl_2$ ist, wobei die Konzentration von $Co^{\cdot\cdot}$ der gesamten $CoCl_2$-Konzentration proportional gesetzt wurde, abweichend von der Annahme der Autoren, die sie dem Gehalt wässeriger $CoCl_2$-Lösungen an $Co^{\cdot\cdot}$ proportional setzen. Im Mittel ergibt sich dann für $_0\bar{\varepsilon}_h$ ein Wert von — 0,547 V, woraus sich auf Grund des von den Verfassern bestimmten Normalpotentiales des Kobalts (s. d., $_0\varepsilon_h$ = — 0,240) die $Co^{\cdot\cdot}$-Konzentration dieser Lösung zu $3 \cdot 10^{-11}$ Grammäquiv./l ergibt.

Sie ist indessen in hohem Maße von der Ammoniakkonzentration abhängig, wie die Verfasser[36]) weiterhin zeigen konnten. In Ketten der oben angeschriebenen Zusammensetzung wurde bei konstant gehaltener $CoCl_2$-Konzentration ($m' = 0{,}05$) der Gehalt an Ammoniak (m) zwischen $m = 2$ und $m = 6$ verändert. Der Berechnung wurde folgende Formel zugrunde gelegt: $[Co^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^n/[Co(NH_3)_n]^{\cdot\cdot} = k$. In Anbetracht der Kleinheit von $Co^{\cdot\cdot}$ kann bei konstantem m' das $[Co(NH_3)_n]^{\cdot\cdot}$ in die Konstante k einbezogen werden. Unter der Annahme, daß die Konzentration an NH_3 seinem Partialdruck P (Perman[14])) proportional sei, läßt sich sowohl die Abhängigkeit des Einzelpotentiales ε_h und damit die der $Co^{\cdot\cdot}$-Konzentration vom Ammoniakgehalt als auch n, die Anzahl der komplex gebundenen NH_3-Moleküle berechnen. Die Werte für n liegen zwischen 5 und 6*), ohne daß sich eine genaue Entscheidung treffen ließe. — Die Verfasser schließen aus einer von ihnen empirisch aufgestellten Gleichung: $\log C_{Co^{\cdot\cdot}} = 0{,}46 - 6 \cdot \log P$ auf die Anwesenheit von $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ in ammonialkalischer $CoCl_2$-Lösung. Ferner läßt sich berechnen, daß in einer molaren $CoCl_2$-Lösung, die an NH_3 einfach normal ist, der Gehalt an $Co^{\cdot\cdot}$ sehr nahe an $1 \cdot 10^{-5}$ Grammionen/Liter liegt, wodurch sich das Kobalt(2)-ammin als das wenigst beständige in einer Reihe von Me-Amminen (Me = Ag, Cu, Cd, Zn, Co) erweist. Indessen steigt, wie der Vergleich mit dem oben für an Ammoniak sechsfachnormale Lösungen berechneten Wert ($C_{Co^{\cdot\cdot}} = 3 \cdot 10^{-11}$ gMol/l) zeigt, die Stabilität stark mit der Ammoniakkonzentration an.

Tabelle 58

m	6	4	3	2
S	— 0,715	— 0,693	—0,659	—0,620
ε_h	— 0,574	— 0,551	—0,517	—0,478
$\log C_{Co^{\cdot\cdot}}$	— 11,4	—10,63	—9,48	—8,16
P (mm Hg)	107,7	63,4	44,7	—27,8
log P	2,032	1,8021	1,6503	1,444

Kobalt(3)-ammine. — Die ausführlichen Untersuchungen von Lamb und Larson[36]) über das elektromotorische Verhalten von Kobalt(3)-amminen können hier nur in Kürze wiedergegeben werden. Die Autoren haben für eine Anzahl von Amminen den $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt aus ihrem Oxydationspotential in ammoniakalischer Lösung bestimmt; von vornherein war $Co^{\cdot\cdot}$ in bestimmten Mengen beigegeben. Die von Ketten:

Pt/x Co(3)-ammin, 0,019 m $CoCl_2$, 3,256 m NH_4OH/Agar-Agar/n-KCl/NaOH, HgO/Hg

*) Emelianová[47]) fand durch Beobachtung des Abscheidungspontentiales mittels der Tropfelektrode (s. S. 160) ein Anwachsen des Potentiales um 8—12 Millivolt, wenn bei gleichbleibender NH_3-Konzentration der Gehalt an $CoCl_2$ verdoppelt wurde. Durch Verdoppelung der NH_3-Konzentration fällt bei gleichbleibendem $CoCl_2$-Gehalt das Potential um 26—30 Millivolt. Daraus läßt sich auf ein n = 4 schließen.

Literatur S. 171.

bei 25° unter Luftausschluß angezeigten Spannungen erwiesen sich abhängig von der Rührgeschwindigkeit und der Zeit. Es wurde angenommen, daß in stark gerührten Lösungen Potentiale beobachtet werden, die den Lösungen selbst (nicht adsorbierten Schichten) eigentümlich sind; um vergleichbare Bedingungen zu schaffen wurden alle Versuche bei konstant gehaltener Rührgeschwindigkeit (400 Touren/Minute) durchgeführt. Der Potential-Zeitverlauf zeigt zwei bemerkenswerte Eigentümlichkeiten: die Kurven durchlaufen Maxima bzw. Minima, und nähern sich mit der Zeit einem mittleren Wert, der für alle untersuchten Ammine nahe gleich ist. Demnach wird angenommen, daß in den ammoniakalischen Lösungen Umwandlungen vor sich gehen, die zu Gleichgewichten zwischen mehreren Kobaltiamminen führen. Die Verfasser extrapolieren daher das Oxydationspotential auf die Zeit Null, d. i. des Einbringens der 3. Komponente, und legen den so gefundenen Spannungswert der Berechnung zugrunde. Über die dieses Verfahren stützenden Hypothesen möge im Original nachgesehen werden. Es ergeben sich aus den Kettenspannungen S unter Berücksichtigung des Flüssigkeitspotentiales die Einzel-Oxydationspotentiale ${}_0\varepsilon_h'$. Die Berechnung der $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration $C_{Co^{\cdot\cdot\cdot}}$ für die einzelnen Lösungen und für eine an Kobalt(3)-ammin einfach-molare Lösung (${}_0C_{Co^{\cdot\cdot\cdot}}$) erfolgt nach der bekannten Gleichung $\varepsilon_h = {}_0\varepsilon_h' + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{C_{Co^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Co^{\cdot\cdot}}}$, für die die Kobalt(2)-ionenkonzentration wie oben (S. 155) berechnet worden war. Die 6. Spalte der Tabelle 59 zeigt somit die relative Beständigkeit der untersuchten Ammine (die bekanntlich mit steigender Komplexität wächst).

Tabelle 59

x	Co(3)-ammin	S	ε_h	$C_{Co^{\cdot\cdot\cdot}} \times 10^{40}$	${}_0C_{Co^{\cdot\cdot\cdot}} \times 10^{38}$
0,077	$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$	—0,5500	+0,0884	3,7	0,48
0,077	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$	—0,0400	0,1034	6,8	0,87
0,015	$1,2[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	—0,0738	0,0674	1,7	1,1
0,015	$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	—0,0488	0,0929	4,4	2,9
0,077	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	+0,0124	0,1558	52,0	6,8
0,015	$1,6[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	—0,0286	0,1156	10,7	7,1

Ammonium-Kobaltoxalat. Mazzuechelli und Bacci[70]) fanden für das Potential des Kobalts gegen Ammonium-Kobaltoxalat $\varepsilon_h = -0,52$ V.

Kobaltocyanide sind sehr unbeständig und gehen unter Wasserstoffentwicklung in Kobalticyanide über [2]); vgl. S. 161 u. 296. Potentialmessungen sind durch diese Zersetzlichkeit erschwert und müssen daher bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Nach den Versuchen von Grube und Schächterle[49]), die das Reduktionspotential alkalischer Kobalt(3)—Kobalt(2)-cyanidlösungen bestimmten, durchläuft die Potential-Zeitkurve ein Minimum, das mindestens eine halbe Stunde bestehen blieb, so daß vergleichbare Messungen durchgeführt werden konnten. Die Cyanidlösung wurde unter Wasserstoffatmosphäre gehalten, ihre Temperatur betrug 2°, die Bezugselektrode war auf Raumtemperatur.

Aus dem beobachteten Einzelpotential ε_h wurde ${}_0\varepsilon_h'$, das Reduktionspotential der Lösung für $Co(CN)_6''' = Co(CN)_6''$, nach der bekannten Formel berechnet.

Da das reversible Wasserstoffpotential in dieser Lösung $\varepsilon_h = -0,803$ V beträgt, können die Lösungen 1. bis 4. Wasserstoff entwickeln; doch erscheint hierdurch nur der erste Wert gestört.

Tabelle 60

Oxydations-Reduktionspotentiale der Kobaltcyanide

$Pt_{plat.}$/x $K_3Co(CN)_6$, y $K_4Co(CN)_6$, 0,77 n KOH/$KCl_{ges.}$/n KCl, Hg_2Cl_2/Hg

(x und y bedeuten Grammol/Liter, x + y = 0,1)

Nr.	y	x	ε_h	$_0\varepsilon'_h$
1	0,0860	0,0140	—0,821	(—0,778)
2	0,0563	0,0437	—0,819	—0,814
3	0,0475	0,0525	—0,813	—0,815
4	0,0405	0,0595	—0,809	—0,815
5	0,0179	0,0821	—0,779	—0,812

Das Reduktionspotential einer alkalischen Kaliumkobalt(2)-cyanidlösung vermag durch dünne Palladiumplatten (0,02 mm) zu wandern[56]).

Kobalt(1)-cyanid. Schächterle (l. c.) erhielt durch kathodische Reduktion alkalischer Kobalt(3)-cyanidlösungen Flüssigkeiten, deren Reduktionsgrad auf einen Gehalt an Co^I schließen ließ. Die Elektroden (platiniertes Platin) entwickeln sofort beim Einbringen in diese Lösungen Wasserstoff, dessen Ruhepotential stark unterschritten ist, und zeigen unabhängig vom Reduktionsgrad ein $\varepsilon_h = -0{,}85$ V, das sich jedoch nicht einstellt, sondern ständig nach edleren Werten hin ansteigt. Angenähert läßt sich das Reduktionspotential $[Co^{II}(CN_6)]''''$/ $[Co^I(CN)_x]$ zu $_0\varepsilon_h = -0{,}89$ V (für $Co^I = Co^{II}$) berechnen.

Emelianová[47]) (s. a. S. 160), folgert aus Messungen mit der Tropfelektrode, daß Kobalt aus seinen Cyanidlösungen nicht vor dem Kalium abgeschieden werden könne.

Verhalten der Kobaltelektroden bei Stromdurchgang

In seinem elektrochemischen Verhalten schließt sich Kobalt eng an Eisen und Nickel an. Auch seine Abscheidung erfolgt bei wesentlich unedleren, seine Auflösung bei edleren Potentialen, als nach der Lage seiner Ruhepotentiale zu erwarten wäre. Zur Aufklärung dieser, durch chemische Polarisation verursachten Irreversibilität der Elektrodenvorgänge vermögen gelegentliche, zumal ältere Beobachtungen wenig beizutragen, so daß eine Darstellung des Verhaltens stromdurchflossener Kobaltelektroden fast ausschließlich auf die Ergebnisse systematischer Untersuchungen angewiesen ist.

Kathodisches Verhalten des Kobalts bei Stromdurchgang

Potential der Kobaltabscheidung

Die starke chemische Polarisation von Kobaltkathoden bei Stromdurchgang rücken das Abscheidungspotential selbst in Lösungen der einfachen Salze dem des Wasserstoffs sehr nahe. Sind also einerseits Werte, die dem Vorgang $Co^{++} + 2\ominus = Co$ eigentümlich sind, nur in Lösungen sehr geringer Wasserstoffionenkonzentration zu erwarten, so kann andererseits der Neutralpunkt nicht unterschritten werden, ohne daß infolge geringer Löslichkeit des Hydroxyds[44]) und der Stabilität der Ammine (s. S. 155, 156), zu der chemischen auch eine starke Konzentrationspolarisation tritt, die ebenfalls zur Wasserstoffentwicklung führt und die Ausbildung von Deckschichten begünstigt.

Nun unterscheidet sich das Kobalt vom Eisen und Nickel wesentlich darin, daß es auch aus neutralen Lösungen seines Chlorids und Sulfats rein metallisch

abgeschieden werden kann, wenn die Abscheidung unter einer indifferenten Atmosphäre erfolgt. Sauerstoff wirkt offenbar depolarisierend auf den wohl immer in kleinen Mengen abgeschiedenen Wasserstoff ein; es kommt bei Gegenwart von Luft schon nach kurzem Stromdurchgang zur Bildung braunen Hydroxyds, das sich mit dem Metall niederschlägt und das Kathodenpotential bis um 0,04 Volt unedler macht als das Potential unter einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre, während unter Verminderung der Ausbeute Wasserstoff entwickelt wird. — Kohlensäure verschiebt es um 0,09 Volt nach der unedlen Seite.

Tabelle 61

Kathodenpotential ε_h unter Wasserstoffatmosphäre. (Schildbach[25]))
(Einfluß von Konz. und Temperatur in neutralen Lösungen)

	Kathodenpotential ε_h in Volt bei der Stromdichte 0,00455 Amp./cm² und					Ausbeute in %*)	
bei der Temp. t =	1°	20°	50°	75°	92°	1°	20°—92°
3,54 $nCoCl_2$	—0,450	—0,403	—0,351	—0,300	—0,276	99,5	= 100
1,0 $nCoCl_2$	—0,474	—0,415	—0,354	—0,317	—0,294	92,2	= 100
0,1 $nCoCl_2$	—	—0,475	—0,404	—0,372	—0,351	—	= 100
1,0 $nCoSO_4$	—0,486	—0,426	—0,374	—0,336	—0,315	100,0	= 100

*) Die Ausbeuten beziehen sich auf den gesamten, innerhalb eines weiten Stromdichtebereiches variierten Stromdurchgang.

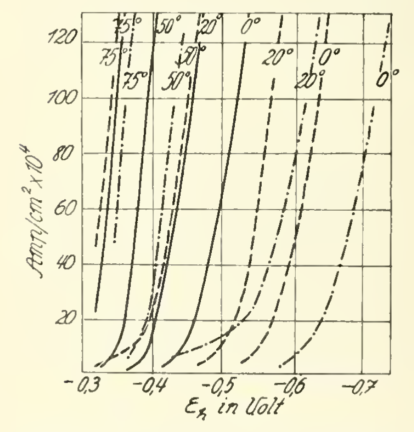


Fig. 45. Einfluß der Stromdichte auf das Abscheidungspotential von Kobalt. Elektrolyt: 1n CoSO: ——— neutral, —·—·— 2% an Borsäure, – – – – 0,03n an H_2SO_4.

Das Kathodenpotential wird, wie Tab. 61 zeigt, rasch mit der Temperatur und der Konzentration edler, seine Abhängigkeit von dieser ist weit größer als die der entsprechenden Ruhepotentiale. Die Grenze für eine rein metallische Abscheidung liegt für 0,1 n-$CoCl_2$ unterhalb 20° C. Bei 0° C scheiden sich aus dieser Lösung neben wenig Metall große Mengen schwammigen, schwarzen Hydroxyds aus. Die Änderung des Abscheidungspotentials mit der Stromdichte ist aus Fig. 45 zu entnehmen. Mit steigender Temperatur richten sich die Stromdichte-Potentialkurven auf (Schildbach[25])).

Tabelle 62

Abscheidungspotentiale aus n-$CoSO_4$ nach Coffetti und Foerster[18])

Stromdichte $D_K \cdot 10^{-4}$ A/cm²	Normalität der H_2SO_4	Abscheidungs-Pot. ε_h (Volt)	Ausbeute in %
11,3	0,0025	—0,55	29
22,7	0,005	—0,56	68
45,5	0,0075	—0,58	70,5
91	0,01	—0,59	76,5
182	0,02	—0,61	66—70

Literatur S. 171.

Bei Gegenwart von Luft erfolgt die erste merkliche Metallabscheidung aus n-$CoSO_4$ bei $\varepsilon_h = -0{,}45$ Volt[5]). Soll diese aber hydroxydfrei erfolgen, müssen die Bäder angesäuert werden, und zwar zu einem, mit der Stromdichte anwachsenden minimalen Betrag, der in der Tab. 63 angeführt ist. Die Metallabscheidung begleitet schon in sehr schwach sauren Lösungen eine reichliche Wasserstoffentwicklung[18]). Unter Wasserstoff sind die Abscheidungspotentiale edler.

Tabelle 63

Kathodenpotential ε_h in angesäuerten Kobaltchloridlösungen unter Wasserstoffatmosphäre nach Schildbach[25])

Zusammensetzung d. Elektrolyten	Kathodenpotential in Volt bei der Stromdichte 0,00455 Amp./cm²					Ausbeute in %*)			
	t = 1°	20°	50°	75°	92°	t=1°	20°	50°	75-92
3,5 $CoCl_2$, 0,003 nHCl	—0,510	—0,479	—0,392	—0,321	—0,293	97,5	96,5	98,3	99,2
1 n$CoCl_2$, 0,003 nHCl	—0,593	—0,547	—0,424	—0,360	—0,318	95,2	96,5	98,2	97,4
1 n$CoCl_2$, 0,03 nHCl	—0,597	—0,525	—0,424	—0,371	—0,355	59,1	66,4	69,0	74,6
1 n$CoCl_2$, 0,5% H_3BO_3	—0,628	—0,476	—0,350	—0,310	—0,288	98,2	100	99,6	108
1 n$CoCl_2$, 2% H_3BO_3	—0,615	—0,535	—0,366	—0,316	—0,290	92,5	97,2	99,7	99,6
0,1 n$CoCl_2$, 2% H_3BO_3	—0,728	—0,608	—0,447	—0,403	—0,394	76,8	97,8	84,7	84,7
1,0 n$CoCl_2$, 1 nNH_4Cl	—0,630	—0,563	—0,454	—0,397	—	97,1	100	98,3	—

*) Siehe Fußnote zu Tabelle 61.

Das Abscheidungspotential ist sehr empfindlich gegen geringe Mengen freier Säure. Es genügt bereits ein Borsäuregehalt von 0,5%, entsprechend einem $p_H \simeq 5$, um es um viele Zentivolt zu verunedeln, ohne daß aber bei dieser Säurekonzentration die Ausbeute wesentlich verringert wird (vgl. Tab. 63 mit Tab. 61). Mit steigender Azidität sinkt es weiterhin, doch scheint es hier einen Grenzwert zu geben, den es, bei starker Wasserstoffentwicklung, nicht unterschreitet. Mit steigender Temperatur richten sich die Stromdichte-Potentialkurven auf und ähneln bereits bei 70° C denen, die bei der Abscheidung von Kupfer beobachtet werden (Fig. 45).

Ein Zusatz von Ammoniumchlorid verschiebt ebenfalls die Abscheidungsspannung nach der unedlen Seite. Die Potentiale unterliegen bei hohen Stromdichten, wahrscheinlich infolge des durch Komplexbildung verursachten Mangels an Kobaltionen, großen Schwankungen.

Daß der große Unterschied zwischen der Abscheidungsspannung und dem Ruhepotential (Tab. 64) zum Teil seinen Sitz unmittelbar in der Kathodenoberfläche hat, geht aus der Potentialveredlung zwischen den unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessenen und den sich nach 4—25 Minuten konstant einstellenden Werten hervor. Die Differenz beträgt in neutraler Sulfatlösung bei 1°: 45, bei 20°: 18, bei 50°: 9 und bei 92°: 4 Millivolt[25]). Da aber diese Erscheinung ebensowenig wie die starke Polarisation während des Stromdurchgangs bisher eine befriedigende Erklärung gefunden hat, kann hier bloß auf die zusammenfassenden Darstellungen der Theorien verwiesen werden[39, S. 377]) [66, 11, S. 149]).

Tabelle 64

Differenz zwischen Abscheidungs- und Ruhepotential in Volt

Stromdichte. 10⁴ Amp./cm².	1 n-$CoSO_4$	1 n-$CoSO_4$, 0,003 nH_2SO_4
etwa 0,5	0,05	—
etwa 2,5	0,07	0,14
11	0,09	0,17
91	0,14	0,24

Literatur S. 171.

Wegen der nach Stromunterbrechung rasch verlaufenden Potentialänderung (siehe auch [43]) und [66, II, S. 103])) führen „Überspannungsmessungen“ im „stromlosen Zustand“ [28]) der Kathoden zu edleren Werten, die auch von der Messungsgeschwindigkeit abhängig und daher nicht gut definiert sind. Nebenstehende Abbildung (Fig. 46) gibt einen Vergleich der nach der „direkten“ Methode Le Blancs von Schildbach beobachteten Kathodenpotentiale mit denen, die Newbery[34]) nach seiner Kommutatormethode[28]) unmittelbar nach Stromunterbrechung gemessen hat. Für den Vergleich wurden die Werte Newberys auf ε_h umgerechnet. — Um die durch die Potentialänderung unmittelbar nach Stromunterbrechung verursachte Unsicherheit zu beheben, bestimmt Glasstone[48]) das Kathodenpotential aus dem in sehr kleinen Bruchteilen von Sekunden[41]) beobachteten Potentialabfall durch Extrapolation auf den Augenblick der Stromunterbrechung in 1 n-$CoSO_4$ von verschiedenem Säuregehalt (H_2SO_4, Azetatpuffer). Er folgert aus ihrem Verlauf mit der Stromdichte ein von dem Säuregehalt unabhängiges Abscheidungspotential von ε_h = — 0,56 V, das aber mit keinem der bisher bekanntgewordenem Untersuchungsergebniss im Einklang steht.

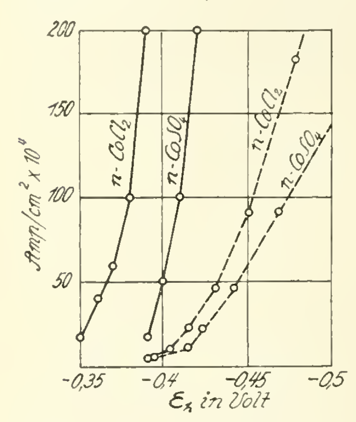


Fig. 46. Vergleich der nach der direkten (— — — [25])) und nach einer Kommutatormethode (——— [34])) aufgenommenen Stromdichte - Potentialkurven.

Durch Messung des Abscheidungspotentials mittels der Quecksilbertropfelektrode*) fand Emelianová[47]), daß Kobalt aus seinen blauen Salzlösungen um 0,3 Volt früher als aus seinen roten abgeschieden wird. Brdička[60]) zeigte, daß die Abscheidungspotentiale in blauen Lösungen (zwischen 1 und 0,0001 n-$CoCl_2$) der Theorie entsprechend von der Konzentration abhängen, wenn sie zehnfach normal an $CaCl_2$, bei den höchsten Temperaturen auch, wenn sie daran fünffach normal sind. Eine angenäherte Übereinstimmung zeigen auch die Temperaturkoeffizienten der Abscheidungspotentiale in bezug auf ihre Veränderung mit der Konzentration. In einer späteren Arbeit[65]) findet er, daß der Knick, den die Polarisationskurven 0,2 V vor Erreichung des Abscheidungspotentiales zeigen, durch Erwärmen der Lösung und Hinzufügen geringerer Alkalimengen ausgeprägter wird und bei $p_H = 4$ verschwindet. Er führt diesen Knick auf ein primär zur Abscheidung gelangendes hydratisiertes Hydrolysenprodukt $(Co(H_2O)_5OH)^{\cdot}$ zurück. Bezüglich der Einzelheiten kann hier nur auf die Originalarbeiten verwiesen werden. — Über Abscheidungspotential aus Kobalt-Ammoniumoxalatlösung vgl. [70]).

In alkalischen Kobalticyanidlösungen kommt es nach Grube, Schächterle[49]) nicht zur Metallabscheidung, sondern zur Reduktion des dreiwertigen Co, die bei der Bildung von Co^{II} nicht zum Stillstand gelangt. Die frisch reduzierten Lösungen entwickeln auch bei Zimmertemperatur lebhaft Wasserstoff, ihr Reduktionsgrad, ermittelt aus der entwickelten Wasserstoffmenge sowie aus

*) In dieser wird der austretende Quecksilberstrahl zur Kathode, das sich am Boden ansammelnde Quecksilber zur Anode eines ständig gesteigerten Stromes gemacht. Die photographische Registrierung der Kathodenpotentiale erfolgt automatisch. Siehe Heyrovsky und Shikata[16]).

dem Verbrauch an Kaliumpermanganat, ist nahezu doppelt so groß, als der Bildung eines $[Co^{II}(CN)_x]$-Komplexes entspricht[49]). Daraus schließen die Autoren auf Reduktion zu dem Salz des einwertigen Kobalts; vgl. S. 156 u. 196.

Stromausbeute und Abscheidungsform

Die zur elektrolytischen Kobaltabscheidung notwendige Stromenergie hängt wesentlich von der Lage der Kathodenpotentiale ab. Alle Bedingungen, die diese nach unedleren Werten hin verschieben — wie Azidität, Erhöhung der Stromdichte, Verringerung von Temperatur und Badkonzentration — bewirken gleichermaßen einen Mehraufwand an Abscheidungsenergie, sei es durch Vergrößerung der Zellenspannung allein oder auch durch die Beeinträchtigung der Stromausbeute infolge Mitabscheidung von Wasserstoff.

In neutralen Lösungen bleibt die Stromausbeute innerhalb weiter Grenzen von der Stromdichte unabhängig, wenn die Elektrolyse unter einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt wie Tab. 61 zeigt. Sie beträgt selbst bei $D_k = 0{,}00113$ Amp./cm² noch 100%. Ist Luft zugegen, sinkt sie bei einer Änderung der Stromdichte von 0,0182 auf 0,00057 Amp./cm² von 99 auf 84%. In schwachsauren Lösungen (Tab. 63) liegen die Verhältnisse ähnlich, nur erreicht die Stromausbeute nicht mehr 100%. In mineralsaurer Lösung sinkt sie bis auf 70%, doch führen hier die Bestimmungen zu schwankenden Werten. Durch Erhöhung der Temperatur wird, wie bereits erwähnt, die Ausbeute verbessert, aber auch die zulässige untere Grenze der Stromdichten erhöht[25]).

Bezüglich der allgemeinen Abscheidungsbedingungen kann hier auf [39, S. 492, 494]) u. [66, II, S. 157, 240]) verwiesen werden. Kobalt kann auch aus neutralen Lösungen rein metallisch abgeschieden werden, aus der Sulfatlösung weniger gleichmäßig als aus Chloridlösung und mit größerer Neigung zur Kristallbildung. Die Niederschläge sind bei tiefen Temperaturen und geringen Konzentrationen hydroxydhaltig[25]) und neigen zum Abblättern. Ihr Wasserstoffgehalt nimmt mit fortschreitender Elektrolyse ab und ist größer als der von Nickelniederschlägen[27]). Über ihre Feinstruktur berichten Untersuchungen von Kohlschütter und Jakober[53]), aus denen hervorgeht, daß elektrolytisch abgeschiedenes Kobalt eine geringere Kontraktion aufweist als Nickel. Die stärkste Kontraktion tritt bei den glanzlosen, feinkörnigen Niederschlägen aus 1 n-$CoCl_2$ + + 1 n-NH_4Cl auf, die geringste bei den glänzenden, glatten aus 1 n-$CoCl_2$ + 0,5% H_3BO_3, die sich von jenen auch auffallend durch ihre Löslichkeit in 0,1 n-H_2SO_4 unterscheiden. Aus mineralsaurer Lösung werden ebenfalls glanzlose, zusammenhängende Überzüge erhalten. Temperatursteigerung und Wechselstromüberlagerung scheinen ausgleichend zu wirken, da unter ihrem Einfluß eine hellere, feinkörnige Abscheidung unter Bedingungen erfolgt, die sonst zu glanzlosen, körnigen Niederschlägen führen und unter solchen, unter denen sich sonst glänzende bilden, körnigere erhalten werden.

Tabelle 65
Wasserstoffgehalt von Elektrolytkobalt
(1 n-$CoCl_2$, 0,03 n-HCl · $D_k = 0{,}0125$ Amp./cm²)

Elektrolysendauer	6h	12h
Wasserstoffgehalt	0,017%	0,009%

Wasserstoffüberspannung am Kobalt

Die Entladung von Wasserstoffionen an Kobaltelektroden ist ebenso wie die Metallabscheidung von einer starken Polarisation begleitet und mit ihr

Literatur S. 171.

wahrscheinlich ursächlich verknüpft. Auch für Kobalt wird der Grund für die Verzögerung der Wasserstoffentwicklung vielfach in der Bildung einer instabilen Wasserstoff-Metallegierung gesucht. (Siehe die zusammenfassenden Darstellungen der Theorien [55, S. 586]), [39, S. 314]), [66, II. S. 130]) u. a.)

Unter „Überspannung" sei hier der Potentialunterschied zwischen einer „ruhenden" Wasserstoffelektrode und der im gleichen Elektrolyten Wasserstoff entwickelnden Kathode verstanden, für die die Überspannung angegeben wird. Da diese von der Vorgeschichte, Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur abhängt, ist die mangelhafte Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Werte verständlich.

Nach Harkins [24]) beginnt die sichtbare Gasblasenentwicklung in n-H_2SO_4 bei 0,22 Volt. Thiel und Hammerschmidt [42]) bestimmen die Spannung, bei der an einer wasserstoffgesättigten Kathode die Gasentwicklung eben aufhört, und geben als Mittelwert für 0,01 n-H_2SO_4 0,067 $\pm$ 0,007 V an. (Die Kathoden bestanden aus elektrolytisch auf Silber bzw. Platin niedergeschlagenem Kobalt; Versuchstemperatur 25°.) Carrara [23]) folgert aus der Unstetigkeit im Verlauf der Zersetzungspotentialkurve glatter Elektroden in n-H_2SO_4 in wässeriger Lösung 0,25 V, in methylalkoholischer 0,20 V und in äthylalkoholischer 0,27 V. Centnerszwer und Straumanis [45]) bestimmen die Stromdichte-Potentialkurve (s. Fig. 47) in 0,5 n-H_2SO_4 bei 25° an feinverteiltem, schwammigem Metall und geben an, daß an glatten Kathoden höhere Überspannungen als an rauhen beobachtet werden und daß jedes Metall ein bestimmtes Überspannungsminimum besitzt. Die Kurve zeigt einen logarithmischen Verlauf, der sich einem Grenzwert nähert. Bei der Stromdichte 0,075 Amp./cm² beträgt die Überspannung 0,29 V. Den Verlauf der Überspannung an technischem Metall bei 15° hat Newbery [31]) nach der Kommutator methode bestimmt (Tab. 66).

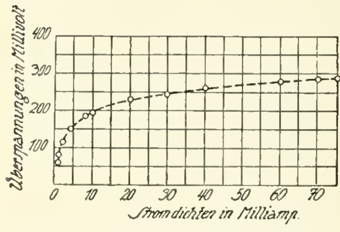


Fig. 47. Einfluß der Stromdichte auf die Überspannung des Kobalts in n/2-H_2SO_4. (Centnerszwer u. Straumanis [45])).

Tabelle 66

Stromdichte Amp./cm²	0,002	0,010	0,100	1,000	2,000		
Überspannung in Volt	0,27	0,28	0,26	0,25	0,23	I.	n-H_2SO_4
	0,23	0,24	0,26	0,24	0,20	II.	n-H_2SO_4
	0,25	0,28	0,29	0,29	0,29	I.	n-NaOH
	0,48	0,61	0,69	0,65	0,64	II.	n-NaOH

Die unter I. angeführten Werte entsprechen der ersten, die unter II. dem Mittel aus vier folgenden Messungen. Der Potentialrückgang in der schwefelsauren Lösung und zwar sowohl der bei höherer Stromdichte als auch bei den von ihr beeinflußten Werten II. läßt sich wahrscheinlich auf die Auslösung von Übersättigungserscheinungen (s. Foerster [30])) bei starker Wasserstoffentwicklung und Aufrauhung der Kathode zurückführen. Das auffallende Ansteigen der Polarisation in Natronlauge erklärt Newbery durch Bildung einer Natriumlegierung.

Elektrolytische Kobaltabscheidung aus nicht wässerigen Lösungen

Aus methylalkoholischer Kobaltchloridlösung: Speranski, Goldberg[8]. Aus Formamid- und Acetamidlösungen (D_k = 0,02 — 0,04 Amp./cm², t = 100°): Yntema, Audrieth[61]).

Die Kobaltabscheidung aus in flüssigem Ammoniak gelöstem Halogenid und Nitrat ist der aus den wässerigen Salzlösungen ähnlich: Audrieth, Yntema[59]). — In flüssigem Ammoniak gelöstes Kobaltrhodanid gibt bei — 33° feste, anhaftende Kathodenniederschläge: Booth, Merlub-Sobel[64]).

Anodisches Verhalten des Kobalts bei Stromdurchgang

Kobalt kann bis zu voller Stromausbeute anodisch gelöst werden und zwar zweiwertig als $Co^{\cdot\cdot}$ in einfachen Salzlösungen und Säuren, als CoO_2'' in starken Alkalien. Nach der Lage des Normalpotentiales $Co/Co^{\cdot\cdot\cdot}$ ist auch Auflösung als $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ möglich, insbesondere wenn durch einen geeigneten komplexbildenden Elektrolyten die Hydrolyse des $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ vermieden wird. Lösungsvorgang und Stromausbeute hängen von Natur und Konzentration des Elektrolyten, von Stromdichte, Temperatur und Elektrolysendauer ab. Alkalische und solche Elektrolyte, die zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge führen, sowie hohe Stromdichten begünstigen die Ausbildung von Deckschichten auf der Kobaltanode und deren Übergang in den durch edle Potentiale und erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen chemische und Stromeinwirkungen gekennzeichneten passiven Zustand, der jedoch auch an augenscheinlich blanken Elektroden auftritt (vgl. Passivität des Eisens, ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 337 ff).

Anodische Auflösung von Kobalt

In Co^{II}-Salzlösungen. Kobalt wird [34]) in 1 n-$CoCl_2$ und im Gegensatz zu Eisen und Nickel auch in 1 n-Lösungen seines Nitrats und Sulfats bei 15° und Stromdichten von 0,002 bis 0,4 Amp./cm² nicht passiv. Es läßt sich nach Schildbach[25]) in 1 n-$CoSO_4$ und in 3,54 n-, 1 n- und 0,1 n-$CoCl_2$ bei Stromdichten bis zu 0,0182 Amp./cm² zwischen 1 und 92° anodisch vollständig auflösen. Hiebei geht, wahrscheinlich infolge mechanischer Verluste durch Abfall, etwas mehr in Lösung, als auf der Kathode niedergeschlagen wird. Das Anodenpotential [34]) ist beträchtlich edler als das Ruhepotential (s. Tab. 67), gegen das es aber bei Verringerung der Stromdichte (D_a < 0,001 Amp./cm²) stark konvergiert [25]).

Tabelle 67

Anodenpotential ε_h in Volt bei 15° C nach Newbery[34])

(Angegeben sind die Mittelwerte von 4 aufeinander folgenden Versuchsreihen)

D_a in Amp./cm²	n-$Co(NO_3)_2$	n-$CoCl_2$	n-$CoSO_4$
0,002	+ 0,01	— 0,06	— 0,04
0,010	— 0,03	— 0,06	— 0,04
0,050	— 0,06	— 0,07	— 0,02
0,200	— 0,03	— 0,05	— 0,01
Ruhepotential ε_h in Volt bei 20° C [25])			
		— 0,29	— 0,31

In *Säuren*: In Salpetersäure, die rein chemisch heftig einwirkt, wird Kobalt anodisch zwischen 0 und 20° nach Untersuchungen von Hittorf[7]), Byers[21]), Byers, Thing[35]) und Hedges[50]) bei allen Konzentrationen (bis 100% HNO_3) glatt gelöst (für 5 n-HNO_3 bis D_A = 0,03 Amp./cm² geprüft [35])).

Literatur S. 171.

In Salzsäure (bis 20%) findet gleichfalls nach Newbery[37]) und Hedges[50]) bis zu $D_A = 1$ Amp./cm² (16°) Auflösung statt; vgl. auch Fig. 48.

In Schwefelsäure erfolgt Auflösung (und zwar mit 100% oder — wegen rein chemischer Säurewirkung — noch wesentlich höherer „Stromausbeute") in 0,02 bis 5 n-H_2SO_4 bis $D_A = 0{,}027$ Amp./cm² (0°) [35, 21]) in n-H_2SO_4 bis mindestens $D_A = 0{,}12$ Amp./cm² (20°) [72]) (s. Fig. 48); für 0,2 n-H_2SO_4 tritt bei 0,16 Amp./cm² und bei längerer Versuchsdauer schon bei 0,1 Amp./cm² Passivität ein; dagegen kann in n-H_2SO_4 (15°) technisches Kobalt selbst bei $D_A = 2$ Amp./cm² nicht passiviert werden (vgl. S. 167), doch nähert sich bei hohen Stromdichten sein Potential dem der Sauerstoffelektrode [32]). Übereinstimmend hiermit fand Byers[21]) für n-H_2SO_4 (0°) bei hohen Stromdichten Abnahme der Stromausbeute, was er durch periodischen Wechsel zwischen aktiven und passiven Zuständen (S. 170) erklärt. In H_2SO_4 von 50 Raumprozent löst sich Kobalt bei geringer Stromdichte zu rotem $Co^{\cdot\cdot}$, bei hoher zu grünem $Co^{\cdot\cdot\cdot}$; häufig treten auch $Co^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ gleichzeitig auf, etwa so, daß die Anode innen mit grüner, außen mit roter Farbe in Lösung geht [15]), vgl. S. 167.

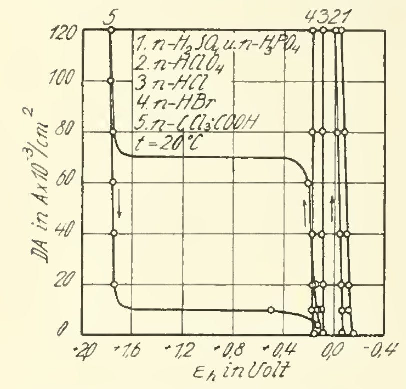


Fig. 48. Einfluß der Stromdichte auf das Anodenpotential des Kobalts in 1 n-Säuren bei 20° C.[72]).

Eine vergleichende Untersuchung über die anodische Lösung von Kobalt in verschiedenen Säuren ist von Georgi[72]) ausgeführt worden; die Ergebnisse sind in Fig. 48 dargestellt. Hiernach findet bei Normallösungen von H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, HBr, $HClO_4$ und $CH_3 \cdot CO_2H$ bis zu $D_A = 0{,}12$ Amp./cm² Auflösung des Kobalts statt; wesentlich anders verhält es sich in n-$CCl_3 \cdot COOH$-Lösung; in dieser erfolgt Auflösung mit voller Stromausbeute nur bis ungefähr $D_A = 0{,}06$ Amp./cm², während bei $\sim 0{,}08$ Amp./cm² die Stromausbeute (bis 12,5%) sinkt und die dann mit Superoxyd bedeckten Anoden Sauerstoff entwickeln. Die entsprechenden Potentiale sind aus der Fig. 48 zu entnehmen.

In n-Zitronen- und Essigsäure (s. oben) geht Co bei Raumtemperatur und $D_A = 0{,}005$ Amp./cm² mit etwas mehr als 100% Stromausbeute in Lösung; in n-Oxalsäure bildet sich [21]) sofort grünes $(Co(C_2O_4)_3)'''$ (s. S. 167).

In *Alkalisalzlösungen* (1 n) von NO_3', Cl', Br', SO_4'', ClO_3', NO_2', H_2PO_4' geht Kobalt nach Byers[21]) bei geringen Stromdichten mit voller Stromausbeute in Lösung. Dies gilt anscheinend auch für konzentriertere und verdünntere Lösungen, denn die Stromausbeute von etwa 100% wurde gefunden für gesättigte $NaNO_3$-Lösung bei etwa 20° und $D_A = 0{,}036$ Amp./cm² sowie bei —6° und $D_A = 0{,}005$ Amp./cm²; ebenso für 0,1 n-KNO_3-Lösung bei 20° und $D_A = 0{,}033$ Amp./cm² [21]); auch für 0,01 bis 5 n-Na_2SO_4-Lösung ist mehrfach [35, 50]) bei geringen Stromdichten dauernde Aktivität festgestellt worden, ebenso für $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen von 1—10% [50])). Genaueren Einblick in das Verhalten der Alkalisalze ermöglichen die in Fig. 49 dargestellten Messungen Georgis[72]); sie bestätigen für Cl', Br', SO_4'', ClO_4' bis zu $D_A = 0{,}12$ Amp./cm² die älteren Angaben; dagegen lassen sie erkennen, daß für die Natriumsalze von $CH_3 \cdot CO_2'$ (vgl. auch [21])), HPO_4'' und $CCl_3 \cdot CO_2'$ schon bei niederen Stromdichten Passivierung eintritt. Temperatursteigerung erschwert — wie auch sonst — die Passivierung, fördert also die anodische Auflösung. Werden bei den drei letzten

Stoffen durch Zusatz der entsprechenden Säuren Lösungen von verschiedenem p_H hergestellt, so treten individuelle Änderungen ein; bei CH_3CO_2' wird durch Erhöhung der H'-Konzentration die Stromdichte des Passivitätseintrittes erhöht, so daß bei $p_H = 3$ auch bei $D_A = 0{,}12$ Amp./cm² das Co aktiv bleibt; bei CCl_3CO_2' dagegen erfolgt bei $p_H = 7$ und $p_H = 1$ die Passivierung bei derselben Stromdichte ($D_A = \sim 0{,}03$ Amp./cm²) während hierzu bei $p_H = 3$ schon $D_A = 0{,}015$ Amp./cm² genügt (vgl. hierzu Fig. 48 und 49). Für das HPO_4''-Ion sind die Verhältnisse bei veränderlicher H'-Konzentration in Fig. 50 wiedergegeben; auch hier — wie bei CH_3CO_2' — bleibt bei gesteigerter H'-Konzentration die Co-Anode bis zu großen Stromdichten löslich (vgl. hierzu Fig. 49). Wie die H'-Ionen wirken auch Zusätze von Cl' oder SO_4'' erschwerend auf den Eintritt des passiven Zustandes. Bei 20° bleibt in der Phosphatlösung der größte Teil der aktiven Oberflächen ohne sichtbare Bedeckung; nur am Anodenrand tritt ein schmaler rötlicher Anflug auf; bei höherer Temperatur oder in Gegenwart von Cl' oder SO_4'' bedeckt

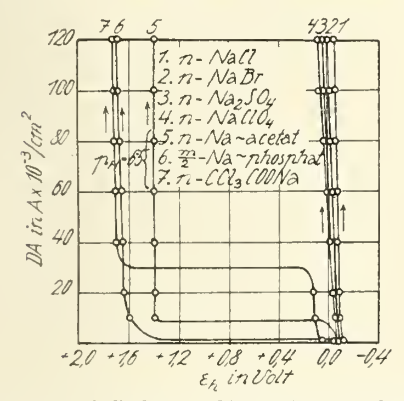


Fig. 49. Einfluß der Stromdichte auf das Anodenpotential des Kobalts in Salzlösungen bei 20° C.[72]).

Fig. 50. Einfluß der Stromdichte und der Wasserstoffionenkonzentration auf das Anodenpotential des Kobalts in 0,5 m-Natriumphosphat bei 20°C.[72]).

sich die ganze Elektrode — ohne passiv zu werden — mit einer voluminösen rötlichen Schicht (Georgi [72])).

In 1 n-Ammoniumoxalatlösung überzieht sich nach [21]) die Kobaltanode bei $D_A = 0{,}025$ bis 0,007 Amp./cm² (Raumtemperatur) mit wenig löslichem rötlichweißem Salz, geht dabei aber als $Co^{\cdot\cdot}$ in Lösung; erst nach einiger Zeit treten Passivitätserscheinungen auf.

In neutralen Gemischen von 0,5-n-$K_4Fe(CN)_6$ und -$K_3Fe(CN)_6$ im Verhältnis 1:3, in dem sich Kobalt schon in stromlosem Zustande mit einem dichten Überzug von Kobaltferrocyanid bedeckt, der starke Polarisation bei Stromdurchgang hervorruft, ist Kobalt teilweise löslich [26a]).

In *konzentrierten Alkalihydroxydlösungen* sind Kobaltanoden bei sehr geringen Stromdichten und hohen Temperaturen unter Bildung blauen Kaliumkobaltits [38]) löslich. Mit der Konzentration der Laugen geht die Löslichkeit der Anoden zurück. Sinkt jene unter 10%, werden sie bald unöslich [19]). Kobaltanoden bleiben in 10 n-Kalilauge bei 60° und $3 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² oder bei 80° und $8 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² unter Bildung von Kaliumkobaltit stundenlang aktiv [39, S. 425]). Die gelöste Menge entspricht bei Verwendung 50%iger KOH bei 85 bis 90° bzw. 100° C und $D_a = 0{,}001$ bzw. 0,0015 Amp./cm² quantitativ dem Stromäquivalent [19]).

Literatur S. 171.

In 1 n-Kaliumcyanid erfolgt an anodisch polarisiertem Kobalt zunächst anodische Sauerstoffentwicklung, die nach einiger Zeit aufhört. Das Anodenpotential sinkt (wahrscheinlich infolge der leichten Löslichkeit der bei der Elektrolyse entstehenden Produkte) von den ursprünglich edlen, dem passiven Zustand eigentümlichen Werten auf die unedlen des aktiven [21]). In 20%-iger Kaliumcyanidlösung ist Kobalt aber passiv ([50]), s. S. 169).

Passivierung und anodische Oxydbildung

Passivierung und Passivität sind am Kobalt viel weniger ausführlich untersucht als am Eisen, bei dem diese Erscheinungen wegen ihres Zusammenhanges mit der Korrosion ungemein wichtig sind; man vergleiche deswegen zum folgenden Abschnitt „Passivität des Eisens", ds. Hdb. IV, 3, 2 S. A 337ff.

Seit etwa 100 Jahren wird zur Deutung der Passivität die „Oxydhauttheorie" benutzt, die früher vielfach so aufgefaßt wurde, daß sichtbare Oxydschichten die chemische Inaktivität des passiven Metalles hervorrufen. Neuerdings ist, für Eisen wenigstens, wahrscheinlich gemacht worden, daß die Passivität bedingt wird durch ungemein dünne, gegen chemische Agenzien sehr widerstandsfähige Schichten, die aber nicht unmittelbar sichtbar sind. Wenn im folgenden Abschnitt nun mehrfach auf einen anscheinenden Zusammenhang zwischen sichtbaren Deckschichten und Passivitätserscheinungen hingewiesen wird, so sind diese Angaben als Ansichten der betreffenden Forscher aufzufassen; eine kritische Stellungnahme zu diesen Auffassungen war aus Raummangel und wegen des dürftigen, z. T. veralteten Versuchsmaterials, nicht möglich; überhaupt mußte — ebenso wie beim Eisen — von der Theorie der Passivität abgesehen werden. Bei der Beurteilung der mitgeteilten Tatsachen ist noch zu beachten, daß Passivierung und Depassivierung langsam verlaufende Vorgänge sind; vgl. „Eisen" ds. Hdb. Bd. IV, 3, 2 S. A. 341, 345, 352.

Kobalt gehört sowohl nach seinem Verhalten gegenüber Salpetersäure wie auch nach seinem anodischen Verhalten zu den passivierbaren Metallen [1, 3, 16a, 21, 55a]). Es wird durch rauchende Salpetersäure aber nur bei tieferen Temperaturen als Eisen und Nickel passiviert [55a]). Hierbei werden oxydische Deckschichten beobachtet [21]). Das passivierte Kobalt wird von der passivierenden Säure nicht angegriffen. Es wird durch Säuren leichter als Nickel aktiviert [35]). Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure vorübergehend passiviertes Kobalt wird durch oberflächliche Oxydation dauernd passiviert [3]).

Durch anodische Polarisation wird der passive Zustand des Kobalts schwerer [32, 34]) und erst bei höheren Stromdichten [35]) als bei Eisen und Nickel erreicht. Es behält ihn auch bei nachträglicher Verringerung der Stromdichte bei, doch schlechter als jene [7, 72]). — Die für solche, anodisch teils lösliche, teils unlösliche Metalle aufgestellten Theorien sind hier als bekannt vorauszusetzen. In jüngster Zeit erweitert Georgi [72]) die von E. Müller [71a]) entwickelte „Einbezugstheorie" der Passivität, nach der der Anionengröße ein entscheidender Einfluß auf den Eintritt der anodischen Passivierung zukommt, für das anodische Verhalten des Kobalts und besonders des Nickels (Georgi [71b]). Bezüglich der Einzelheiten dieser interessanten aber nicht unwidersprochen gebliebenen (s. W. J. Müller [71c])) Deutung, muß hier auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Über den Eintritt des passiven Zustandes an Kobaltanoden in einfachen Kobaltsalzlösungen ist nichts bekannt (s. S. 163).

In *Säuren* tritt Passivität in der Regel an blanken Elektroden auf (s. unten und unter „Periodische Erscheinungen", S. 169), doch werden in konzentrierter Schwefelsäure (100 bis 50%) auch Deckschichten beobachtet [50]), auch in n-Tri-

chloressigsäure zeigt sich ein Superoxydbelag [72]). — Für 0,2 n-Schwefelsäure zeigt Fig. 52 den Übergang vom aktiven in den passiven Zustand in Abhängigkeit von der Stromdichte. An einem bestimmten Punkt sinkt bei plötzlich einsetzender Potentialveredelung die Stromdichte. Die passiv gewordene Elektrode glänzt auf und entwickelt Sauerstoff. Kobalt wird in dieser Lösung bei $D_a = 0,16$ bis 0,17 Amp./cm² und 0° C passiv und bleibt es auch bei $D_a = 0,055$ und 0,04 Amp./cm². Der Eintritt der Passivität wird auch durch die Elektrolysendauer beeinflußt; so wird bei genügend langer Stromeinwirkung Kobalt in 0,2 n-H_2SO_4 auch bei $D_a = 0,1$ Amp./cm² passiv [35]). In 50-raumprozentiger H_2SO_4 bleibt Kobalt bei $D_a = 0,25$ Amp./cm² und 20° C passiv und entwickelt Sauerstoff. Die Anode löst sich bei schwarz erscheinender Oberfläche zu einer dunkelgrünen Lösung von Kobaltisulfat [50]) (s. S. 164). — In 1 n-Trichloressigsäure [72]) (Fig. 48) steigt bei etwa 0,07 Amp./cm² das Anodenpotential sprunghaft zu edleren Werten an und stellt sich schließlich auf den der Sauerstoffabscheidung genügenden Wert $\varepsilon_h = + 1,76$ V ein. Bei Verminderung der Stromdichte hält sich die edle Potentiallage bis weit unter die sie hervorrufende Stromdichte.

In *Salzlösungen*, die Niederschlagsbildung durch schwerlösliche Salze und Oxyde begünstigen, bilden sich an der Anode Deckschichten aus. Die offenbar durch Verringerung der aktiven Oberfläche erhöhte Stromdichte führt zu anodischer Oxydation und schließlich zur Sauerstoffentwicklung. — In gesättigter Natriumnitratlösung tritt bei $D_a = 0,84$ Amp./cm² und Raumtemperatur an Kobaltanoden Sauerstoffentwicklung unter Bildung eines braunen Oxydbelages auf [21]). — In 0,2 n-Natriumsulfat wird Kobalt bei $D_a = 0,24$ Amp./cm² passiv [35]); auch hier zeigt sich ein Einfluß der Zeit (s. oben). — In 0,5 m-Natriumphosphat (s. S. 165 und Fig. 49) erfolgt schon bei sehr niedrigen Stromdichten unter starker Potentialveredelung der Übergang in den passiven Zustand; Eintritt und Beständigkeit der Passivität in Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration ergeben sich aus Fig. 50. Bei Übergang in den passiven Zustand wird die rötliche Schicht, die auf der aktiven Anode auftritt, abgestoßen und durch eine Superoxydschicht ersetzt. Die Sauerstoffentwicklung beginnt stets an den vom rötlichen Niederschlag freien Stellen und dehnt sich nach dessen Beseitigung auf die ganze Anodenoberfläche aus [72]). — In 1 n-$NaC_2H_3O_2$ erfolgt der Übergang in den passiven Zustand bei Steigerung der $H^{\cdot}$-Konzentration erst bei höheren Stromdichten [72]); (s. S. 165); über Passivierung in Essigsäure und $NaC_2H_3O_2$ vgl. auch [7]) und [21]). — Potentialveredlung und Oxydation tritt auch in 1 n-Ammoniumoxalat auf; an der mit zweiwertigem, schwerlöslichem Salz bedeckten Anode bilden sich grüne Flecken aus, deren Farbe sich der Lösung mitteilt [21]), s. auch S. 164. — Oxydation zu dreiwertigem Co wird auch in gesättigter Natriumbikarbonatlösung beobachtet, in der eine Stromdichte $D_a = 0,004$ bis 0,005 Amp./cm² dauernde Passivität herbeiführt [21]). — In 1 n-Natriumtrichlorazetat (s. Fig. 49 u. S. 165) ist an passiven Kobaltanoden, deren Oberflächen im Gegensatz zu den stark aufgerauhten des aktiven Zustandes fast unangegriffen erscheinen, bloß eine geringe Menge von Superoxyd nachzuweisen [72]). — In 1 n-$KMnO_4$ bei Raumtemperatur ist Kobalt passiv [21]).

Während Kobalt in *konzentrierten Alkalihydroxydlösungen* bei geringen Stromdichten und hohen Temperaturen anodisch gelöst wird (s. S. 165), werden die Anoden bald fast völlig unlöslich, wenn die Konzentration der Laugen unter 10% sinkt [19]). Nach Foerster und Piguet [16]) ist Kobalt in 2 n-Kalilauge bei $D_a = 0,033$ Amp./cm² und 15° C anodisch viel stärker angreifbar als Eisen und besonders Nickel. Es überzieht sich hierbei bald mit einem pulverigen schwarzen Überzug von Kobaltsesquioxyd, an dem Sauerstoff besonders leicht entweicht [12]).

Literatur S. 171.

In 1 n-KOH [21]) bei $D_a = 0{,}008$ Amp./cm² und Raumtemperatur erleidet eine Kobaltanode keinen Gewichtsverlust und bleibt während der Elektrolyse vollständig glänzend. Sie behält ihr passives Potential auch in Lösungen bei, in denen sie sonst gelöst wird, wenn der Stromkreis durch Eintauchen des Kobalts als Anode geschlossen wird. — In achtprozentiger Natronlauge [50]) wird Kobalt bei 20° C unmittelbar passiv und bleibt es auch nach Stromunterbrechung. In 1 n-NaOH [32]) ist Kobalt zwischen $D_a = 0{,}002$ und 1,2 Amp./cm² unmittelbar passiv.

Durch Erhöhung der Stromdichte [19]) über 0,002 Amp./cm² steigt selbst in konzentrierter KOH-Lösung, in der Kobalt bei geringer Stromdichte anodisch gelöst wird (s. S. 165) nach wenigen Minuten die Badspannung an, die Anode bedeckt sich bei gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung mit einer allmählich schwarz werdenden Oxydschicht und wird bald völlig unlöslich. Durch Erhitzen der Lauge während des Stromdurchgangs zum Sieden erfolgt noch bei wesentlich höheren Stromdichten Auflösung, die bei 0° C selbst bei den niedrigsten Stromdichten unterbleibt. Traun [39, S. 425]) beobachtete, daß die in 10 n-KOH bei $D_a = 0{,}0003$ bzw. 0,0008 Amp./cm² und 60° bzw. 80° C in Lösung gehende Anode (s. S. 165) bei Abkühlung auf 40° bzw. 60° C plötzlich passiv wird. Ihr Zustand gibt sich durch das Auftreten oxydischer Deckschichten deutlich als wenigstens zum Teil mechanisch passiviert zu erkennen.

Über die Potentiallage des Kobalts bei anodischer Polarisation in 0,02 bis 8 n-KOH und der hierbei vor sich gehenden Reaktionen geben die Untersuchungen von Grube und Feucht [38]) Aufschluß. Die Stromdichte-Potentialkurven kathodisch vorpolarisierter Anoden durchlaufen zwei Stufen (s. Fig. 51), deren erste bei $\varepsilon_h = -0{,}6$ bis $-0{,}3$ V, deren zweite bei $+0{,}4$ bis $+0{,}7$ V liegt. Auf der ersten Stufe, deren Ende durch höhere Laugenkonzentrationen und Temperaturen gegen höhere Stromdichten hin verschoben wird, geht Kobalt in Lösung, in höheren Laugenkonzentrationen bei blank bleibender Oberfläche erkenntlich an der Bildung blauen Kaliumkobaltoats, in niedrigen Konzentrationen an der Braunfärbung der Anode, die in 0,1 n-KOH auftritt und sich in einfach und höher normalen Lösungen diesen mitteilt. In 0,02 n-KOH bleibt die Anode blank, der Anolyt farblos, doch kann aus der Potentiallage geschlossen werden, daß die Elektrode kurze Zeit aktiv war. Beim Übergang in die zweite Stufe, auf der Kobalt passiv ist und Sauerstoff entwickelt, überzieht sich die Anode mit einer sammetschwarzen Oxydschicht. Da die sie bildenden höheren Oxyde (Co_3O_4, Co_2O_3, CoO_2(?)) in Laugen unlöslich sind, bleibt darinnen die Anode auch nach Stromunterbrechung passiv.

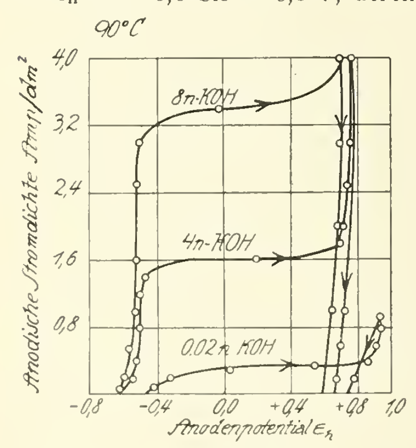


Fig. 51. Einfluß der Stromdichte auf das Anodenpotential von Kobalt in Kaliumhydroxydlösung verschiedener Konzentration bei 90° C. [38]).

Oxydische Deckschichten haben schon Müller und Spitzer [20]) zur Erklärung des Auftretens der Passivität an Kobaltanoden in Alkalilaugen angenommen. Da sich bei länger andauernder Elektrolyse bis zur Sauerstoffentwicklung die Anoden bei konstanter Stromdichte (und nahezu konstanter Spannung) deutlich

Literatur S. 171.

sichtbar mit ihren Oxyden [16]) überziehen, folgern sie, daß das Bildungspotential der Oxyde von vornherein überschritten ist, und diese sich nach noch so kurzer Polarisation bilden, aber erst bei andauernder Elektrolyse zu sichtbaren Mengen anwachsen. Diese Folgerung wird beim Kobalt noch dadurch gestützt, daß die anodische Stromspannungskurve in 1 n-KOH unterhalb der bei $\varepsilon_h = 0{,}54$ V beginnenden Sauerstoffentwicklung eine Unstetigkeit bei $\varepsilon_h = 0{,}03$ V aufweist [10]), die der Oxydbildung zugeschrieben werden kann. Müller und Spitzer fanden auch, daß die anodische Sauerstoffentwicklung am Kobalt und an einer mit seinem Sesquioxyd [9]) überzogenen Platinanode bei gleichem Potential erfolgt (s. S. 170). — Grube und Feucht [38]) beobachteten, daß das Anodenpotential in dem Augenblick, in dem die Anode vollständig mit der schwarzen Oxydschicht überzogen ist, auf das viel edlere der Sauerstoffentwicklung springt, und nehmen das Auftreten dieser, in Laugen offenbar unlöslicher Deckschichten als Ursache für den Übergang vom aktiven in den passiven Zustand an. Diese Oxydschicht enthält Co_3O_4 und Co_2O_3 (beziehungsweise deren Hydrate), die durch anodische Oxydation teilweise zu CoO_2 oxydiert werden, das sich in den niederen Oxyden löst, bei genügender Anreicherung freiwillig in molekularen Sauerstoff und Co_2O_3 zerfällt und durch den Strom wieder nachgebildet wird. (Siehe auch Foerster [39, S. 337]), Baars in [55, S. 602, 603]) sowie „Höhere Kobaltoxyde", S. 470.)

In 0,1 n-KOH, die ein Gemisch von 0,5 m-$K_4Fe(CN)_6$ und 0,5 m-$K_3Fe(CN)_6$ im Verhältnis 1:3 enthält, ist Kobalt passiv und sein Potential im stromlosen Zustand mit dem einer Platinelektrode gegen diese Lösung identisch [26a]); vgl. S. 165.

In 20prozentiger Kaliumcyanidlösung ist Kobalt passiv [50]), s. auch S. 166, ebenso in 1 n-Natriumkarbonat [21]).

In Lösungen von Kaliumbichromat wird Kobalt anodisch nicht gelöst [21]), sondern entwickelt unter starker Potentialveredlung Sauerstoff [7]). Die anodische Stromspannungskurve des Kobalts in 0,2 n-$K_2Cr_2O_7$, in dem es unter allen Umständen passiv ist, zeigt eine mit steigender Stromdichte stetige Potentialveredelung (s. Fig. 52) im Gegensatz zu der des Kobalts in Na_2SO_4 und H_2SO_4, in denen es erst unter dem Einfluß der anodischen Polarisation passiv wird. Das Potential hängt von der die Anode durchfließenden Elektrizitätsmenge ab. — Geringe Zusätze von Na_2SO_4 oder H_2SO_4 können aktivierend wirken.

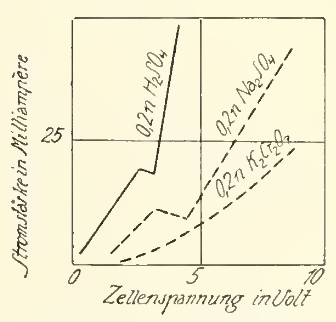


Fig. 52. Passivierung von Kobalt in H_2SO_4-, Na_2SO_4-, $K_2Cr_2O_7$-lösungen.

Die *Wiederaktivierung* des passiven Kobalts kann, abgesehen von einer mechanischen Reinigung der Oberfläche, durch Behandeln mit Säuren, die es leichter als Nickel aktivieren [35]) oder durch kathodische Polarisation herbeigeführt werden. Kobalt wird dadurch aktiver und löst sich unter H_2-Entwicklung auch ohne Strom beim Erwärmen in 8 n-KOH [38]). Ein Fall von Aktivierung durch anodische Polarisation ist im Verhalten des Kobalts gegen Kaliumcyanidlösung gegeben (S. 166); auf Selbstaktivierung deutet die Potentialverunedelung von Kobalt in Natriumazetatlösung [7]) nach Unterbrechung des passivierenden Stromes.

Periodische Erscheinungen

Unter geeigneten Bedingungen, die für den Eintritt des aktiven oder passiven Zustandes angenähert gleich günstig sind, schwankt die Anode periodisch zwischen

Literatur S. 171.

diesen beiden Zuständen [50]); vgl. die analoge Erscheinung bei Eisen, Bd. IV, 3, 2 S. A 356.

Schon Byers[21]) führte die Verringerung der Stromausbeute in 1 n-H_2SO_4 bei 0° C und $D_a = 2$ bzw. 4 Amp./cm² (s. S. 164) auf 37,7 bzw. 33% auf einen periodischen Wechsel zwischen aktiven und passiven Zuständen zurück. Hedges[50]) beobachtete periodische Erscheinungen in 50-, 40-, 30-, 25-, 20-, 15-, 10-, 5- und 1prozentiger H_2SO_4. Die erforderlichen „kritischen Stromdichten" wachsen mit sinkender Konzentration, mit der auch die Frequenzen der „Schwingungen" abnehmen. Unmittelbar vor Beginn einer passiven Periode überzieht ein dunkelgrauer Film die Anode, der sich bei Beginn der Sauerstoffentwicklung abschält. Diese erfolgt bei glänzender Oberfläche und hört am Ende der passiven Periode auf, während die Elektrode matt wird. — Nach Byers[21]) zeigen Kobaltanoden in 1 n-Na_2SO_4 bei $D_a = 0{,}4$ Amp./cm² einen raschen Wechsel zwischen aktiven und passiven Zuständen, kenntlich an der Sauerstoffentwicklung an der blanken und deren Ausbleiben an der mit Beginn der aktiven Periode mattwerdenden Oberfläche.

Tabelle 68

Periodisches Verhalten von Kobaltanoden in Schwefelsäurelösungen[50])

Säurekonzentration	D_a in Amp./cm²	Klemmenspannung in Volt	Periodendauer in Sekunden	Anmerkungen
50%	0,07	1,2 bzw. 2,6	1	Anode schwarz, löst sich auch während der pass. Periode, aber zu dunkelgrünem Salz (s. S. 164).
40%	0,105	1,1 bzw. 2,8	30	In diesem System wächst die Frequenz mit der Stromdichte

Sauerstoffüberspannung am Kobalt

Die vorliegenden Daten über das Potential der in alkalischer Lösung Sauerstoff entwickelnden Kobaltanoden beziehen sich eigentlich auf Vorgänge an Oxyden, die hierbei das Metall umkleiden [20]). Coehn und Osaka[10]) fanden für das Potential bei beginnender Sauerstoffentwicklung an nach oben gerichteten Kobaltspitzen in 1 n-KOH $\varepsilon_h = 0{,}54$ V, für die Überspannung also, da das reversible O_2-Potential gegen 1 n-OH′ $\varepsilon_h = +0{,}41$ V beträgt, 0,13 V, d. i. um 0,11 V weniger als an platiniertem Platin. Das Potential glatter, Sauerstoff entwickelnder Elektroden wird nach Traun[39, S. 329]) mit steigender Stromdichte sehr rasch edler, so daß die Stromdichte-Potentialkurven sehr flach liegen. (Siehe auch S. 168.) Für technisches Kobalt ergeben sich nach der Kommutatormethode (Newbery[32])) bei Stromdichten von $D_a = 0{,}002$ bis 1,200 Amp./cm² Anodenpotentiale von $\varepsilon_h = 0{,}89$ bis 0,85 V, die mit steigender Stromdichte also schwach abnehmen; dies entspricht Überspannungen von 0,48 bis 0,44 V.

Müller und Spitzer[20]) wiesen nach (s. Tab. 69), daß bei starker Sauerstoffentwicklung das Potential des Kobalts gleich dem seines, auf Platin niedergeschlagenen Sesquioxyds ist. Es ist von der Stromdichte abhängig und weit unedler als das des Platins, so daß gewisse Oxydationsreaktionen (z. B. die Chloratbildung [12])) an unangreifbaren Elektroden in Gegenwart von Kobaltionen unterbleiben.

Literatur S. 171.

Tabelle 69
Anodenpotential in Volt*) in 2 n-NaOH bei der Stromdichte 0,03 Amp./cm²

Elektroden	Anodenpotential	
	der ersten Minuten	nach t Stunden
Platin, mit Co überzogen	ε_h = 0,86	t = 3 . . . ε_h = 0,92
Paltin, schwammig, mit Co überzogen . .	0,79	1—3 . . 0,82
Platin mit Co_2O_3	0,79	4 0,082

*) Die ε_h-Werte wurden aus den im Original angegebene Spannungen gegen die Dezinormalkalomelelektrode, ihr Potential ε_h zu 0,34 V annehmend, ohne Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale berechnet.

Verhalten bei Wechelstromelektrolyse

Bei der Wechselstromelektrolyse wässeriger Lösungen tritt an Kobaltelektroden erst oberhalb einer bestimmten Stromdichte Gasentwicklung auf. Bei dieser, der „kritischen" Stromdichte, hat die Metalloberfläche die Menge an entladenen Ionen gebunden, die sie während einer Periode maximal binden kann [63]). Blankpolierte Elektroden geben übereinstimmende Werte, deren Beträge mit der Konzentration des Elektrolyten bis zu einem Grenzwert anwachsen. Dieser beträgt bei sinusartigem Wechselstrom von der Frequenz 50 für Kalilauge zwischen 0,05- und 2 normal bei 20° C: 0,173 Amp./cm² [54]). Die Änderung der kritischen Stromdichte mit der Zusammensetzung des Elektrolyten macht das Vorhandensein von 3 Oxydationsstufen wahrscheinlich. Kobalt gehört nach seinem Verhalten zu den Metallen mit vorwiegender Sauerstoffbindung [63]).

Literatur zu „Elektromotorisches und elektrochemisches Verhalten des Kobalts"

1841.

1) Poggendorff, Pogg. Ann. **54**, 353.

1847.

2) Zwenger, Liebigs Ann. **62**, 163.

1853.

3) Nicklès, C. r. **37**, 284. — Pogg. Ann. **90**, 351.

1870.

4) Wernicke, Pogg. Ann. **141**, 120.

1893.

5) Le Blanc, Z. physik. Ch. **12**, 343.

1894.

6) Neumann, Z. physik. Ch. **14**, 193.

1900.

7) Hittorf, Z. physik. Ch. **34**, 385.
8) Speranski, Goldberg, J. Russ. phys. chem. Ges. **1901**, 797 (ref. Kremann, Müller [66]) II, Seite 256).

1902.

9) Skirrow, Z. anorg. Ch. **33**, 29.

1903.

10) Coehn, Osaka, Z. anorg. Ch. **34**, 90.
11) Foerster, Z. Elektroch. **9**, 764.
12) Foerster, Müller, Z. Elektroch. **9**, 205.
13) Oberer, Diss. Zürich.
14) Permann, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1171.

1904.

15) Abegg, Labendzinski, Z. Elektroch. **10**, 77.
16) Foerster, Piguet, Z. Elektroch. **10**, 714.
16a) Hollis, Pr. Cambridge Soc. **12**, 462.
17) Muthmann, Fraunberger, Sitzber. Bayer. Akad. Wiss. **34**, 201.

1905

18) Coffetti, Foerster, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 2934.
19) Tubandt, Z. anorg. Ch. **45**, 368.

1906.

20) Müller, Spitzer, Z. anorg. Ch. **50**, 321.

1908.

21) Byers, J. Amer. chem. Soc. **30**, 1718.
22) Jahn, Z. anorg. Ch. **60**, 292.

1910.

23) Carrara, Z. physik. Ch. **69**, 75.
24) Harkins, J. Amer. chem. Soc. **32**, 518.
25) Schildbach, Z. Elektroch. **16**, 967.

1911.

26) Abegg, Auerbach, Luther, „Elektromotorische Kräfte", Abhandlg. Bunsenges. Nr. 5.

1912.

26a) Grube, Z. Elektroch. **18**, 189.

1913.

27) Raessler, Diss. Dresden. s. Foerster [39]), Seite 378.

1914.

28) Newbery, J. chem. Soc. London **105**, 2420.

1915.

29) Auerbach, „Elektromotorische Kräfte", Abhandlg. Bunsenges. Nr. 8.

1916.

30) Foerster, Z. Elektroch. **22**, 96.
31) Newbery, J. chem. Soc. London **109**, 1051.
32) Newbery, J. chem. Soc. London **109**, 1066.
33) Newbery, J. chem. Soc. London **109**, 1107, 1359.

1917.

34) Newbery, J. chem. Soc. London **111**, 470.

1919.

35) Byers, Thing, J. Amer. chem. Soc. **41**, 1902.

1920.

36) Lamb, Larson, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2024.

1921.

37) Newbery, J. chem. Soc. London **119**, 477.

1922.

38) Grube, Feucht, Z. Elektroch. **28**, 568.
39) Foerster, „Elektrochemie wäßriger Lösungen", 3. Auflage. Leipzig.

1923.

40) Denham, Pennycuick, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1353.
41) Glastone, J. chem. Soc. London **123**, 2926.
42) Thiel, Hammerschmidt, Z. anorg. Ch. **132**, 15.

1924.

43) Knobel, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2613.

1925.

44) Britton, J. chem. Soc. London **127**, 2110.
45) Centnerzszwer, Straumanis, Z. physik. Ch. **118**, 438.
46) Heyrovsky, Shikata, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **44**, 496.
47) Emelianová, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **44**, 528.

1926.

48) Glasstone, J. chem. Soc. London **1926**, 2887.
49) Grube, Z. Elektroch. **32**, 561.
50) Hedges, J. chem. Soc. London **1926**, 2878.

1927.

51) Hedges, J. chem. Soc. London **1927**, 2710.
52) Grube, Z. Elektroch. **33**, 389.
53) Kohlschütter, Jakober, Z. Elektroch. **33**, 290.
54) Rollet, C. r. **185**, 457.

1928.

55) Baars, in „Geiger, Scheel, Handbuch der Physik" (Berlin), Bd. 13.
55a) Hedges, J. chem. Soc. London **1928**, 969.
56) Köhler, Z. physik. Ch. **135**, 369.
57) Newbery, Proceed. Roy. Soc. London A **119**, 680.

1929.

58) Drucker, Abhandlg. Bunsenges. Nr. 10 (Verl. Chemie).

1930.

59) Audrieth, Yntema, J. physic. Chem. **34**, 1903.
60) Brdička, Coll. trav. chim. Tchécosl. **2**, 489.
61) Yntema, Audrieth, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2693.
62) Grube, „Grundzüge der Elektrochemie". Leipzig.
63) Rollet, Ann. Chim. (10) **13**, 137.

1931.

64) Booth, Merlub-Sobel, J. physical. Chem. **35**, 3303.
65) Brdička, Coll. trav. chim. Tchécosl. **3**, 396.
66) Kremann, Müller, I. Elektromotorische Kräfte. II. Elektrolyse und Polarisation. Leipzig.
67) Saxon, Chem. News **142**, 149.
68) Swann jr., Xanthakos, J. Amer. chem. Soc. **53**, 400.

1932.

69) Heymann, Jellinek, Z. physik. Chem. A **160**, 34.
70) Mazzucchelli, Bacci, Gazz. chim. it. **62**, 764.
71) E. Müller, Janitzki, Z. physik. Chem. A **162**, 385.
71a) E. Müller, Z. physik. Chem. **159**, 68.
71b) Georgi, Z. Elektroch. **38**, 681, 714.
71c) W. J. Müller, Z. Elektroch. **38**, 850.

1933.

72) Georgi, Z. Elektroch. **39**, 209.

Chemisches Verhalten

A. Kurtenacker-Brünn

Reaktionen

Gegen *Luftsauerstoff* ist das kompakte Kobaltmetall bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, es behält ähnlich dem Nickel seinen Metallglanz durch lange Zeit unverändert bei (vgl. auch S. 91). Fein verteiltes Kobalt ist gegen oxydierende Einflüsse viel empfindlicher, mitunter verbrennt es, an die Luft gebracht, unter Aufglühen sofort zu Oxyd (vgl. pyrophores Kobalt S. 94).

Bei höherer Temperatur überzieht sich das kompakte Metall mit einer Oxydhaut. Tammann und Köster[1092]) untersuchten die Oxydationsgeschwindigkeit des Kobalts an der Luft, indem sie polierte Plättchen auf bestimmte Temperatur erhitzten und aus der entstandenen Anlauffarbe auf die Dicke der

Literatur S. 508.

Oxydschicht schlossen. Es ergab sich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Kobalts, ebenso wie die anderer Metalle dem Exponentialgesetz:

$$t = a\,e^{by} - a$$

folgt. In der Gleichung bedeuten: t die Zeit in Minuten, y die Dicke der Oxydschicht in $m\mu = 10^{-6}$ mm, e die Basis der natürlichen Logarithmen. a ist eine von der Temperatur unabhängige Konstante, b eine Konstante, welche die Verzögerung der Verdickung der Oxydhaut bei wachsender Zeit t bestimmt und ihrerseits nach einem Exponentialgesetz von der Temperatur abhängt. Für 410° wurde gefunden: a = 0,080, b = 1.19.

Durch Beimengung von fremden Metalloxyden, die mit CoO Mischkristalle oder chemische Verbindungen bilden, wird die Empfindlichkeit des metallischen Kobalts gegen Sauerstoff bedeutend erhöht, das Metall wird unedler (Schenck und Wesselkock[1539]), s. S. 177 unter Gleichgewicht $Co + CO_2 \rightleftarrows CoO + CO$).

Über das System Co-O s. S. 475. Über die anodische Oxydation von Kobalt vgl. unter Potential, Passivität, ferner unter $Co(OH)_2$, S. 313.

Verhalten gegen Wasser: Co zersetzt in fein verteiltem Zustand Wasser von 25° allmählich unter Bildung von $Co(OH)_2$ und H_2 (Heymann, Jellinek[1904])).

Verhalten gegen Wasserdampf

Gleichgewicht $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2$: Durch Wasserdampf wird das Kobalt bei höherer Temperatur entsprechend dem vorstehend angeschriebenen Gleichgewicht zu CoO oxydiert (Regnault[28])). Ein Zwischenoxyd, z. B. Co_2O bildet sich nicht (Wöhler, Balz[1054])), ebensowenig entsteht nach den röntgenographischen Untersuchungen von Emmett und Shultz[1530]) ein höheres Oxyd, z. B. Co_3O_4. Die als Bodenkörper auftretenden Stoffe CoO und Co bilden keine festen Lösungen (Emmett, Shultz[1530]), Shibata, Mori[1953])).

Tab. 70 enthält die in der Literatur verzeichneten Werte für die Konstanten $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$ (p = Teildruck) des Gleichgewichtes $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2$:

Tabelle 70

Temp. °C	$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2}$				
	Chaudron[1059])	Wöhler, Balz[1054])	Emmett, Shultz[1530])	Shibata, Mori[1953])	Watanabe[1659]) (berechn. s. unt.)
335			85 ± 5		
422				63,1	
450		13,5 14,0 15,2	67 ± 1		63,2
515			57 ± 0,3		52,7
522				51,2	
570			50,5 ± 0,2		45,8
622				42,7	
721				39,0	
750		19,0			31,3
800	36,3 11,7				
821				34,1	
921				32,0	
1000	20,9 22,3				
1050	23,0 21,7 17,8				

In Fig. 53 ist die Abhängigkeit der K_p-Werte von der Temperatur graphisch dargestellt. Man sieht, daß die von den einzelnen Autoren angegebenen Zahlen

Literatur S. 508.

miteinander gut vereinbar sind, nur die Werte von Wöhler und Balz fallen ganz aus der Reihe, sie sind offenbar falsch.

Zu den Zahlen ist noch folgendes zu bemerken: Chaudron, Wöhler und Balz, Shibata und Mori arbeiteten nach dem statischen Verfahren, Shibata und Mori bestimmten dabei den Druck mittels eines Differentialmanometers besonders genau (auf ± 0,002 mm). Ihre Zahlen sind Mittelwerte aus zahlreichen sehr gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte im allgemeinen von beiden Seiten her, also sowohl durch Einwirkung von Wasserstoff auf CoO, wie durch Einwirkung von Wasserdampf auf fein verteiltes Kobalt. Der von Wöhler und Balz für 750° angegebene Wert wurde nur durch Oxydation erhalten.

Emmett und Shultz benutzten die Strömungsmethode, sie untersuchten das Gleichgewicht meist durch Reduktion von CoO. Das entstandene Kobalt-

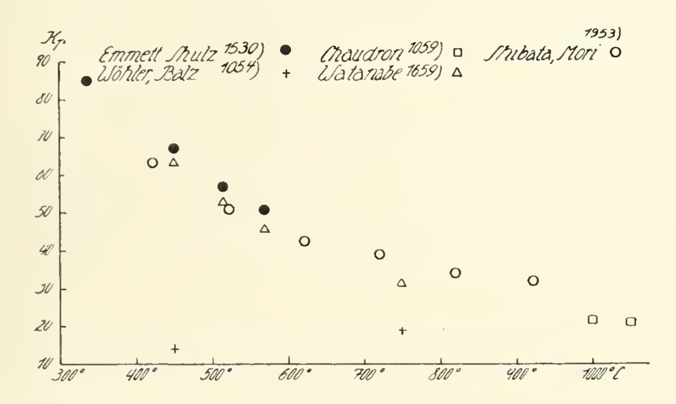


Fig. 53. Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_p des Gleichgewichtes $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2$.

metall besaß bis etwa 360° hexagonale, über 383° kubische Struktur (vgl. S. 97). Läßt man reinen Wasserdampf auf metallisches Kobalt einwirken, so ergeben sich zunächst höhere Werte für die Konstanten, unmittelbar nach der Behandlung von CoO mit reinem Wasserstoff fallen die Resultate zu niedrig aus. Erst nach einiger Zeit stellen sich die in die Tabelle aufgenommenen normalen Werte ein (Emmett, Shultz[1530]).

Watanabe[1659]) berechnete die in der Tabelle angeführten K_p-Werte aus einer Untersuchung des Gleichgewichtes $CoO + CO \rightleftarrows Co + CO_2$ (S. 177).

Für die Abnahme der freien Energie ΔF^0 der Reaktion $CoO + H_2 = Co + H_2O$ werden folgende Formeln angegeben:

$$\Delta F^0 = -1444 + 3{,}89\,T \log T + 0{,}0014\,T^2 - 0{,}00000037\,T^3 - 18{,}19\,T$$ [1659]),

$$\Delta F^0 = +\ 13 + 1{,}81\,T \ln T + 0{,}0014\,T^2 - 0{,}00000037\,T^3 - 20{,}82\,T$$ [1953]).

Aus diesen Formeln berechnet sich für T = 298° $\Delta F^0_{298} = -4{,}19$ kcal (Watanabe[1659])), — 3,004 kcal (Shibata, Mori[1953])). Emmett und Shultz kommen aus ihren Messungen zu dem Wert $\Delta F^0_{298} = -3{,}678$ kcal. Die Abnahme des Wärmeinhaltes beträgt $\Delta H^0_{298} = -1{,}646$ kcal [1530]), — 0,631 kcal [1953]).

Literatur S. 508.

Mit den *Halogenen* (F, Cl, Br, J) reagiert Kobalt in der Wärme unter Bildung der entsprechenden Halogenkobaltverbindungen. Die Reaktion zwischen Brom und fein verteiltem Kobalt wird durch Äther sehr beschleunigt und liefert schon bei niedriger Temperatur ein Kobaltbromid-Ätherat (vgl. S. 284). Benzol und ähnliche Kohlenwasserstoffe wirken viel weniger beschleunigend als Äther, außerdem findet gleichzeitig eine Bromierung des Kohlenwasserstoffes statt (Ducelliez und Raynaud[893]), vgl. jedoch Nicklès[123])). Über die Lösungsgeschwindigkeit von Kobalt in Jod-Jodkaliumlösung vgl. S. 179.

In feuchter chlor- oder bromhaltiger Luft bilden sich auf der Oberfläche des Kobalts zunächst Anlauffarben, die bald verschwinden, darnach entsteht eine graue Schicht, die weiterhin in Tröpfchen der Lösung des betreffenden Kobalthalogenides übergeht (Tammann und Köster[1092])).

Mit *Schwefel* vereinigt sich Kobalt in der Glühhitze unter Feuererscheinung zu Sulfid (Proust, Berzelius, vgl. bei Hiortdahl[161]), vgl. S. 571). In lufthaltigem *Schwefelwasserstoff* zeigt das metallische Kobalt auch nach tagelanger Berührung keinerlei Veränderung in seinem Aussehen (Tammann und Köster [1092])). Durch *Schwefelmonochlorid* S_2Cl_2, wird das Kobalt selbst bei 52 Wochen lang andauernder Einwirkung nicht angegriffen (Harvey[1455])).

Beim Glühen von kompaktem Co-Metall in *Schwefeldioxyd* findet eine geringe Bildung von Sulfid statt (Uhl[346])). Von fein verteiltem Kobalt wird SO_2 bei 700° mit Begierde aufgenommen. Es vollzieht sich quantitativ die Reaktion: $3\,Co + SO_2 = 2\,CoO + CoS$, die nicht umkehrbar ist. Selbst bei 1050° tritt noch keine Rückbildung von Kobaltmetall und Entwicklung von SO_2 ein (Schenck und Raub[1525])); vgl. S. 321.

Selenmonochlorid Se_2Cl_2 und *Selenoxybromid*. $SeOBr_2$, greifen auch bei 100° nicht an (Lenher und Kao[1275], Lenher[1093])). Auch gegen *Selenoxychlorid* $SeOCl_2$ ist Kobalt sehr beständig. Nach einjähriger Berührung entsteht etwas $CoCl_2$ und Se_2Cl_2 (Ray[1134])).

Durch die *Oxyde des Stickstoffs* wird schwammiges Kobalt leicht oxydiert. Nach Sabatier und Senderens[383]) glüht fein verteiltes Kobalt in NO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur auf und bildet Co_4O_5(?), in N_2O geht es bei 230° unvollständig in CoO über. In NO entzündet es sich nach dem Erhitzen auf 150° und verbrennt nach Sabatier und Senderens zu CoO, nach Emich[420]) zu Co_3O_4. Über das Verhalten zu N_2 s. S. 559.

Ammoniakgas gibt bei 470° Nitrid von der Zusammensetzung Co_4N_2 (Beilby, Henderson[550]), vgl. auch Kobaltnitride S. 559). In wässerigem Ammoniak löst sich Kobalt bei Luftzutritt zu einer braunen Flüssigkeit, die Kobaltiammine enthält (Matignon, Desplantes[630])). Neben den Amminen bildet sich dabei auch etwas Nitrit (Hodgkinson, Bellaris[435])). Nach Traube und Loewe[903]) geht in Sauerstoffatmosphäre in 25%igem Ammoniak etwa 1 Atom Co auf 70 Mole NH_3 in Lösung. In einer ammoniakalischen Lösung von NH_4NO_3 löst sich Kobalt nach Ehrig[1876]) bedeutend mehr als Ni oder Fe, aber weniger als Zn, Cd, Cu oder Mg. Beim Schütteln mit Äthylendiaminlösung löst sich 1 Atom Co in 2 Molen der Base. Die Löslichkeit ist hier also ungleich größer als in Ammoniak. Die Lösung enthält Kobaltiammine (Traube und Loewe[903])).

Verhalten gegen Phosphor s. S. 560.

Mit *Arsen* oder Arsentrichlorid entstehen bei höherer Temperatur Arsenide verschiedener Zusammensetzung (Ducelliez[713]), vgl. auch bei System Co-As S. 561). Mit Antimon oder Antimontrichlorid bilden sich Antimonide (Ducelliez[714]), vgl. auch bei System Co-Sb S. 565).

Literatur S. 508.

Mit *Kohlenstoff* bildet das metallische Kobalt Karbide (s. System Co-C, S. 549). Auch bei der Einwirkung von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenoxyd auf Kobalt entstehen Karbide, und gleichzeitig werden die Kohlenwasserstoffe oder das CO durch das Kobalt katalytisch unter C-Bildung zerlegt (vgl. S. 182). Über die Bildung von Kobaltcarbonyl aus Co und CO s. S. 552.

Verhalten gegen Kohlendioxyd

Gleichgewicht $Co + CO_2 \rightleftarrows CoO + CO$: Das Gleichgewicht wurde in der letzten Zeit von Emmett, Shultz[1660]), Watanabe[1659]), Schenck und Wesselkock[1539]) untersucht.

Emmett und Shultz leiteten bei bestimmter Temperatur über ein Gemenge von CoO und Co ein CO-CO_2-gemisch von bekanntem Gehalt und stellten die Zusammensetzung des Gases nach der Umsetzung fest.

Für die Gleichgewichtskonstanten $K_p = p_{CO_2}/p_{CO}$ wurden für die Temperaturen 450, 515, 570° die Werte 489,6, 245,9, 148,4 erhalten, was 0,2—0,67% CO entspricht. Wird reines CO_2 über Kobalt geleitet, so sind die zunächst erhaltenen Werte für das Verhältnis CO_2/CO immer viel niedriger als dem Gleichgewicht entspricht, umgekehrt erhält man viel höhere Werte, wenn man sehr CO-reiches Gas über CoO leitet. Bei längerer Einwirkungsdauer werden die Werte normal (vgl. auch S. 175). Durch Kombination der vorstehenden Gleichgewichtswerte mit den Resultaten der Untersuchung des H_2O-H_2-Gleichgewichtes über Co-CoO kann das Wassergasgleichgewicht $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$ berechnet werden (vgl. ds. Hdb. IV 3, 2 A 516). Die Zahlen stimmen mit den direkt gefundenen Werten anderer Autoren überein.

Watanabe[1659]) benutzte zur Untersuchung des Reduktionsgleichgewichtes zwischen CoO und CO ein statisches Verfahren, das folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten ergab:

Temp. ° C	= 563	615	663	725	755	806	861
$K_p = p_{CO_2}/p_{CO}$	= 174,4	108,9	75,9	50,0	41,6	31,6	23,2
% CO	= 0,6	0,9	1,3	2,0	2,3	3,1	4,1

Aus den vorstehenden Gleichgewichtskonstanten und den Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe wurde die folgende Beziehung für die Änderung der freien Energie ΔF^0 abgeleitet:

$$\Delta F^0 = -11544 + 8{,}06\,T \log T - 0{,}00305\,T^2 + 0{,}00000031\,T^3 - 17{,}65\,T.$$

Schenck und Wesselkock[1539]) konnten im Gegensatz zu den vorstehend angeführten Autoren bei 600° keine Einwirkung von CO_2 auf metallisches Kobalt (gewonnen durch Reduktion des Oxydes mit Wasserstoff und Erhitzen im Hochvakuum) feststellen. Erst bei 900° ließen sich CoO im Bodenkörper und $\sim 5\%$ CO im Gleichgewichtsgas nachweisen. Dieser Wert schließt sich gut an Watanabes Messungen an, die wiederum mit denen von Emmett, Shultz vereinbar sind.

Sehr bedeutungsvoll ist die Feststellung von Schenck und Wesselkock[1539]), daß das Kobalt ähnlich wie Eisen (vgl. ds. Hdb. IV 3, 2, A 496) oder Nickel durch gewisse beigemengte fremde Oxyde gegen CO_2 viel empfindlicher wird als das reine Kobalt, wenn nur jene mit dem CoO Mischkristalle oder Verbindungen zu bilden vermögen. Ein solches mit Fremdoxyd durchsetztes Kobalt wird also durch kleinere CO_2-Konzentrationen in einer CO_2-CO-Atmosphäre oxydiert als kompaktes Metall, es wird auch durch Sauerstoff leichter angegriffen, verhält sich also unedler (vgl. dazu die Feststellungen von Magnus und Nikitin bei der Herstellung von pyrophorem Kobalt S. 94).

Literatur S. 508.

Diese Tatsache ergibt sich aus Versuchen, bei denen ein sehr inniges Gemisch von fein verteiltem Kobalt und Fremdoxyd mit CO_2 bei 900° viele Stunden erhitzt und das Gleichgewichtsgas analysiert wurde. In Fig. 54 sind die Ergebnisse für reines Co sowie für Gemische von 1 Co mit 10 CaO, 10 MgO und 10 MnO eingetragen. Man sieht, daß CaO keine Verschiebung des Gleichgewichtes verursacht, während die Einflüsse bei MgO und besonders bei MnO sehr

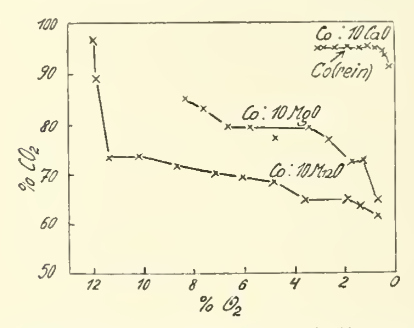


Fig. 54. Aktivierung von Kobalt gegen Sauerstoff durch Zusätze von CaO, MgO, MnO nach Schenck, Wesselkock[1539].

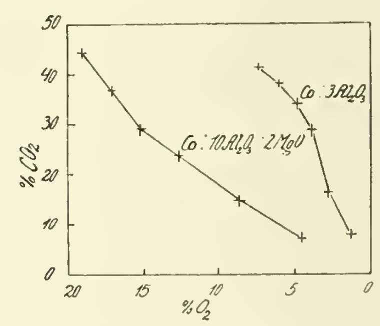


Fig. 55. Aktivierung von Kobalt gegen Sauerstoff durch Zusätze von Al_2O_3 und Al_2O_3 + MgO nach Schenck, Wesselkock[1539].

groß sind. Dies stimmt damit überein, daß CaO mit CoO weder Mischkristalle noch Verbindungen bildet (vgl. S. 325), wogegen MgO und MnO mit CoO lückenlose Mischkristallreihen liefern (S. 322). Der unregelmäßige Verlauf der Kurven wird durch Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung des Kobalts erklärt.

Besonders CO_2-empfindlich (daher auch sauerstoffempfindlich) sind Mischungen von Kobaltmetall mit Al_2O_3 (Fig. 55), was darauf zurückzuführen ist, daß CoO und Al_2O_3 zu beständigen Verbindungen mit Spinellgitter zusammentreten. Eine weitere Aktivierung ergibt sich durch Zusatz von MgO zu dem Co-Al_2O_3-Gemisch, da der Co-Al-Spinell mit dem Mg-Al-Spinell Mischkristalle liefert. In Fig. 55 sind diese Verhältnisse veranschaulicht.

Beim reinen Kobalt entspricht dem Gleichgewicht Co/CoO ein CO_2-gehalt des Gases von 95% (s. S. 177), an den empfindlichsten Stellen des Co-Al_2O_3-MgO-Gemisches aber von nur 7,5%. Die Sauerstofftensionen über beiden Mischungen stehen also im Verhältnis $(95/5)^2 : (7,5/92,5)^2 = 55030 : 1$.

Auf diese Erhöhung der Aktivität des Kobalts gegen CO_2 (und natürlich auch gegen Sauerstoff) ist sehr wahrscheinlich wenigstens in einigen Fällen die Aktivierung des Kobalts durch Fremdoxyde bei katalytischen Prozessen zurückzuführen (s. S. 181).

Auf einen möglichen Zusammenhang zwischen den hier beobachteten Erscheinungen und den Vorgängen in den Oxydphosphoren wird von Schenck [1661]) hingewiesen.

Löslichkeit in Säuren: Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe (s. S. 148 ff.) ist das metallische Kobalt in verdünnten Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4 usw.) unter Wasserstoffentwicklung löslich, die Einwirkung der Säure erfolgt aber sehr langsam und ist nur von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet. Thomsen [224]) bestimmte diese für die Auflösung in Salzsäure zu $Co + 2\,HCl + aq = CoCl_2\,aq + H_2 + 16{,}18$ kcal, W. Biltz und Holverscheit [1178]) fanden $Q = 13{,}4$ kcal, für die Auflösung in Schwefelsäure gilt: $Co + H_2SO_4\,aq = CoSO_4\,aq + H_2 + 19{,}71$ kcal (Thomsen [224])).

Unreines technisches Kobalt wird von Säuren rascher gelöst als das reine Metall, die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei Zink, Eisen (vgl. u. a. Weeren[367]). Platinieren oder Berühren mit Platin beschleunigt die Auflösung in Säuren bedeutend, wiederum ähnlich wie bei Zink (Thomsen[224])); vgl. auch Korrosion des Eisens, ds. Hdb. IV 3, 2, A 381.

Verdünnte Salpetersäure greift Kobalt langsam an und wird dabei zunächst zu NH_3, später zu NO, N_2 und besonders zu N_2O reduziert (Montemartini[384])). Durch konzentrierte Salpetersäure wird das Kobalt je nach den Umständen entweder passiviert oder unter Entwicklung von Stickoxyden in Lösung gebracht. Näheres hierüber ist im Kapitel Passivität S. 166 angegeben.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Kobalts in Säuren soll ebenso wie die anderer ferro- und paramagnetischer Metalle durch ein starkes Magnetfeld gehemmt werden (Rosenberg, Jusa[1634])).

Mit zahlreichen Phenolen reagiert das Kobalt unter Bildung von Phenolaten (Zetzsche, Silbermann und Vieli[1221])).

Verhalten gegen Alkalien: Durch gelöstes NaOH oder KOH wird das Kobalt im allgemeinen nicht angegriffen. Läßt man aber 8 n-KOH auf Elektrolytkobalt, das vorher durch kathodische Polarisation aktiviert worden ist, einwirken, so löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu einer tiefblauen Flüssigkeit (Grube und Feucht[1094])), dieselbe blaue Lösung entsteht, wenn man Kobalt in starker Lauge anodisch polarisiert (Tubandt[631])). Näheres über diese Vorgänge und die erhaltenen Lösungen vgl. S. 154, 313.

Durch geschmolzenes KOH wird Kobaltmetall unter Bildung von Kobalthydroxyd etwas angegriffen, ohne daß eine Entwicklung von H_2 oder H_2O nachzuweisen wäre (Le Blanc und Weyl[838])). NaOH wird durch Co bei etwa 600^0 in N_2- oder H_2-Atmosphäre zu Na reduziert (Villard[1856a])). Schmelzendes CaO oxydiert das Kobalt nach Moissan[568]) rasch unter Bildung einer blauen Schmelze.

Verhalten gegen Metallsalze: Aus den Salzlösungen der edleren Metalle (Cu, Ag usw.) fällt Co die betreffenden Metalle. Mit $Ni^{\cdot\cdot}$ stellt sich ein meßbares Gleichgewicht $Co + Ni^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + Ni$ ein. Heymann, Jellinek[1904]) bestimmten die Gleichgewichtskonstante in Nitratlösungen bei 25^0 zu $K = \frac{[Co^{\cdot\cdot}]}{[Ni^{\cdot\cdot}]} = 8 \pm 0{,}4$. Über den aus dem Gleichgewicht berechneten Wert des Kobaltnormalpotentials vgl. S. 148.

Verhalten gegen Oxydationsmittel: Über das Verhalten gegen Salpetersäure s. oben. Über die Einwirkung von H_2O_2 auf Kobaltmetall vgl. Schönbein[150]).

Persulfatlösung löst fein verteiltes Kobalt sehr rasch unter Wärmeentwicklung, Bohr-, Feil- und Drechselspäne werden langsamer angegriffen. Aus den Lösungen können Alkali-Kobaltdoppelsulfate gewonnen werden (Aschan[1461]), vgl. auch Marshall[471])). Vergleichende Untersuchungen über die Auflösung verschiedener Metalle in Persulfatlösung haben Levi, Migliorini und Ercolini[715]) angestellt.

Die Auflösung von Kobalt in Jodlösung wurde von van Name und Bosworth[807]) kinetisch untersucht. Entsprechend der Diffusionstheorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. ds. Hdb. IV 3, 2, A 380) löst sich das Kobalt in der Jodlösung ebenso rasch wie andere Metalle, z. B. Hg, Cd, Zn, Cu, Ag, Fe.

Über die Einwirkung von BrF_5 und JF_7 auf Kobalt vgl. Ruff, Menzel[1795b]), Ruff, Keim[1733]).

Literatur S. 508.

Über die Einwirkung von $KMnO_4$-, $Fe_2(SO_4)_3$-, $UO_2(NO_3)_2$-Lösung auf Co-amalgam vgl. Russell, Evans und Rowell[1276]).

Mit geschmolzenem Ammoniumsulfat oder Ammoniumnitrat reagiert Kobalt unter Entwicklung von Ammoniak und sehr wenig Wasserstoff und Bildung von Kobaltsulfat bzw. -nitrat (Hodgkinson und Bellaris[435])). Nach Smith [436]) ist die Wirkung des Ammonnitrates auf die beim Erhitzen frei werdende Salpetersäure zurückzuführen, die des Ammonsulfates auf das beim Schmelzen entstehende Bisulfat.

Die Einwirkung von Quecksilber und anderen Metallen auf Kobalt wird im Abschnitt Legierungen behandelt.

Adsorption von Gasen

Wie viele andere Metalle hat das Kobalt die Fähigkeit, Gase zu adsorbieren. Die Aufnahmsfähigkeit für die Gase ist eine Funktion der Oberflächenentwicklung und Oberflächenbeschaffenheit, die wieder innig mit der Art der Herstellung des Metalls, der thermischen Vorbehandlung usw. zusammenhängen. Auch unter möglichster Gleichhaltung der Erzeugungsbedingungen ist es kaum möglich, vollständig gleichartige Kobaltpräparate zu erhalten. Die zahlenmäßigen Angaben über das Adsorptionsvermögen des Kobalts weichen daher sehr stark voneinander ab.

Dies gilt insbesondere für die meist untersuchte Aufnahmsfähigkeit für Wasserstoff, die bei „Kobalthydrid“, S. 547 genauer behandelt wird.

Adsorption anderer Gase: Nach Nikitin[1269]) nimmt fein verteiltes (pyrophores) Kobalt beträchtliche Mengen CO_2 auf, z. B. enthielten 5 g Co bei 14° und 760 mm Druck 13 cm² CO_2. Über die Aufnahmsfähigkeit für CO_2, CO, C_2H_4 vgl. Taylor, Burns[1060]), über die Aufnahme von NH_3 vgl. Nikitin, Scharkow[1277]).

Stickstoff wird von metallischem Kobalt nicht adsorbiert (Sieverts[680])).

Katalytische Wirkung

Das Kobalt vermag zahlreiche Reaktionen katalytisch zu beschleunigen. Es verhält sich in dieser Hinsicht vielfach ähnlich dem Nickel und Eisen. Da diese in der Praxis häufiger als Kobalt angewendet werden, soll im folgenden nur ein kurzer Überblick über die Wirksamkeit des Kobalts gegeben werden; im übrigen sei auf die entsprechenden Kapitel bei Nickel und Eisen verwiesen.

Die Aktivität des Kobalts hängt u. a. von dem Verteilungsgrad ab und dieser ist wieder eine Funktion der Art der Herstellung, der thermischen Vorbehandlung usw. Besonders aktives Kobalt wird nach F. Müller[994]) durch Erhitzen verschiedener Kobaltiammine bei Luftabschluß erhalten, wobei die Temperatur nicht höher sein soll, als die Temperatur, bei der der Katalysator verwendet wird. Ein weiteres Herstellungsverfahren ist S. 94 angegeben.

Hüttig und Kassler[1652]) stellten an dem Beispiel der Katalyse von Ameisensäure nach $HCOOH = CO_2 + H_2$ systematische Versuche darüber an, welche Umstände die katalytische Wirksamkeit des aus Kobaltoxyden durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnenen metallischen Kobalts beeinflussen. Es zeigte sich, daß die größte Bedeutung der Reduktionstemperatur zukommt. Die bei 1000° oder gar 1200° erzeugten Präparate sind viel weniger wirksam als zwischen 300° und 500° hergestellte Produkte; in diesem Temperaturintervall ist ein Unterschied in der Wirksamkeit kaum festzustellen. Die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials — Oxydationsstufe (Co_2O_3, Co_3O_4, CoO), Wassergehalt usw. — haben auf die Wirksamkeit des erzeugten Metalles keinen oder doch nur einen sehr geringen Einfluß.

Literatur S. 508.

Über den Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und Adsorptionsfähigkeit vgl. Taylor und Burns[1060]).

Die katalytische Aktivität des Kobalts bei gewissen Reaktionen (Reduktionen, Hydrogenisierungen usw.) wird durch beigemengte, schwer reduzierbare Metalloxyde, wie MnO, Cr_2O_3, BeO, MgO, Erdmetalloxyde außerordentlich verstärkt. Auch andere Beimengungen, wie fremde Metalle, Alkaliverbindungen usw. werden für besondere Zwecke empfohlen. Solche Mischkatalysatoren zeigen oft ganz spezifische Reaktionsablenkungen, sie sind deshalb zur Herstellung bestimmter Reaktionsprodukte von großem Wert (s. unten). Einige der vorgenannten Metalloxyde erhöhen nicht nur die katalytische Wirksamkeit des Kobalts, sondern auch seine Sauerstoffempfindlichkeit, sie machen es unedler. Zwischen beiden Wirkungen besteht möglicherweise wenigstens in einigen Fällen eine enge Beziehung (vgl. Schenck und Wesselkock[1539]) und S. 177).

Einige durch Kobalt katalysierbare Vorgänge.

Anorganische Reaktionen.

Hypochloritlösungen (Chlorkalk) werden in Berührung mit Kobalt stürmisch unter Entwicklung von fast reinem Sauerstoff zersetzt (White[593]), vgl. auch S. 191). Der Zerfall des *Monochloramins*, NH_2Cl, in alkalischer Lösung in Ammoniak und Stickstoff wird durch eine Spur Kobalt enorm beschleunigt (Raschig[681])). Ebenso beschleunigt das Kobalt (Nickel) die Auflösung des chemisch reinen Zinks in Säure sehr (Ball[399])). In diesen Fällen ist vielleicht nicht das Kobaltmetall selbst, sondern Kobaltion oder Kobaltoxyd der wirksame Katalysator.

Ammoniakbildung aus den Elementen oder NH_3-spaltung wird durch Kobalt an sich wenig (nach Larson und Brooks[1278]) zwischen 450 und 550° C fast gar nicht) katalysiert. Die Wirkung des Kobalts wird aber durch eingelagerte Metalloxyde (Al_2O_3) oder Metalle (Mo, W, Li, Na usw.) wesentlich verbessert (vgl. u. a. Mittasch und Frankenburger[1540]), Keunecke[1662, 1790]), theoretische Erörterungen auch bei Duparc, Wenger, Urfer[1745])).

Die *Oxydation des Schwefelwasserstoffs* zu SO_2 wird durch Kobalt ebenso wie durch andere Metalle beschleunigt. Zusätze von 10% Pb, Bi, Cu oder deren Verbindungen und von Salzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle erhöhen die katalytische Wirksamkeit bedeutend (I. G. Farbenind.[1541])).

Über die Wirksamkeit des Kobalts und seiner Legierungen mit Platinmetallen bei der *Knallgasreaktion* vgl. Remy und Gönningen[1222]).

Zerfall von Kohlenwasserstoffen

Die Einstellung des *Methangleichgewichtes* $CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$ wird durch Kobalt, Nickel oder Eisen katalysiert, vgl. ds. Hdb. IV 3, 2 A 474. Kobalt ist nach Mayer und Henseling[743]) fast ebenso wirksam wie Nickel, und nach Schenck u. Mitarbb.[1368, 1542]) wirksamer als Eisen. Nach diesen Autoren stellen sich mit Kobalt als Katalysator im allgemeinen nacheinander zwei verschiedene Gleichgewichte ein, das erste entspricht dem obigen Schema mit Kohlenstoff als Bodenkörper, bei dem zweiten bildet ein Kobaltkarbid (wahrscheinlich Co_3C) den Bodenkörper. Bei höherer Temperatur nähern sich die Gleichgewichte sehr stark. Oberhalb 680° ist unter normalen Verhältnissen nur das Kohlenstoffgleichgewicht zu beobachten (näheres hierüber vgl. S. 182). Nach Bahr und Jessen[1663]) erfolgt die Überführung von fein verteiltem (aus CO niedergeschlagenem) Kohlenstoff mit Wasserstoff in Methan über fein ver-

teiltem Kobalt bei Temperaturen über 400° sehr lebhaft, nicht aber bei 240—250°. Die von Mayer und Henseling schon bei 200° beobachtete Methanbildung rührt nach Bahr und Jessen von anwesendem Kobaltkarbid her. Weitere Untersuchungen über das Methangleichgewicht über Kobalt haben Mayer und Altmayer[682]), sowie Sabatier und Senderens[683]) ausgeführt.

Auch der *Zerfall anderer Kohlenwasserstoffe* wird durch Kobalt katalysiert. So zersetzt sich *Äthylen*, C_2H_4, nach Walker[1369]) in Gegenwart von Kobalt bei 400° unter Abscheidung von Kohlenstoff. Die Zersetzung ist bei 545° vollständig. Flüssige Polymerisationsprodukte, wie sie sich z. B. beim Erhitzen über Eisen bilden, treten hier nicht auf.

In *Azetylen*, C_2H_2, glüht fein verteiltes (pyrophores) Kobalt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf und veranlaßt eine ziemlich glatte Zerlegung des Gases in Kohlenstoff und Wasserstoff. Als Nebenprodukte bilden sich geringe Mengen von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzinen). Die große Wärmeentwicklung ist auf die zunächst stattfindende starke Adsorption des Azetylens an dem Kobalt zurückzuführen (Moissan und Moureau[453])). Wendet man das Kobalt als Draht an, so überzieht es sich mit einer Haut von Kohlenstoff, die mit der Zeit abblättert. Das Kobaltmetall wird ganz spröde und brüchig, es geht in Karbid über. In NH_3-haltigem C_2H_2 ist die Karburierung des Kobalts viel heftiger als in reinem C_2H_2, die Menge des elementar abgeschiedenen Kohlenstoffs nimmt ab. Die Wirksamkeit des Ammoniaks ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es zunächst die Bildung von Kobaltnitriden veranlaßt, die dann unter Karbidbildung zerfallen (Hodgkinson[1014])).

Zerfall von Kohlenoxyd

Das Gleichgewicht $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ (Hochofengleichgewicht, Boudouardgleichgewicht) ist wegen seiner großen praktischen Bedeutung (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, A 486 und „Kobaltcarbide" S. 549ff.) häufig untersucht worden. Nach Mayer und Henseling[743]) ist die Zersetzung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd und Kohlenstoff über Kobalt bei etwa 300° fast vollständig, nach Sabatier und Senderens[594]) macht sich die Zersetzung bei 310° bemerkbar und wird erst bei 420° nahezu vollständig. Der Zerfall des Kohlenoxyds ist von einer starken Wärmetönung (39 kcal) begleitet, mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht also zugunsten der Bildung von CO und über 700° liegt es praktisch ganz auf der CO-Seite. Schenck, Zimmermann[595]) (vgl. auch Zimmermann[632]), Smits und Wolff[596])), untersuchten den CO-Zerfall über Co, Ni und Fe kinetisch. Soweit die erhaltenen Zahlen einen Vergleich zulassen, ist das Kobalt viel weniger wirksam als die beiden anderen Metalle. Ähnlich wie bei dem Methanzerfall (s. oben) bleibt das Kobalt bei dem CO-Zerfall nicht unverändert, sondern geht in Karbid über, falls die Reaktion bei genügend niederer Temperatur durchgeführt wird. Nach Bahr und Jessen[1663]) bildet sich unter 225° das Karbid Co_2C vollständig. Sobald die Umwandlung in das Karbid vollzogen ist, hört die Katalyse auf. Andere Karbide außer Co_2C wurden nicht beobachtet. Bei Temperaturen über 225° wird das Karbid unbeständig und zerfällt in seine Bestandteile. Bei 300° ist der Zerfall nach Bahr und Jessen bis auf geringe Reste vollzogen. Nach Schenck und Juschkewitsch[1370]) hört die Karbidbildung erst bei Temperaturen über 680° auf. Wegen einer älteren Untersuchung des Gleichgewichtes $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ über Kobalt vgl. Boudouard[551]). Über die Beschaffenheit des bei der CO-Spaltung über Kobalt entstehenden Kohlenstoffs hat U. Hofmann[1462]) Untersuchungen angestellt. Über die Gewinnung von Ruß auf diesem Wege vgl. Schnee[1135]).

Literatur S. 508.

Hydrierungen, Reduktionen

Zahlreiche Hydrierungsreaktionen, Reduktionen usw. werden durch Kobalt ebenso wie durch Nickel katalytisch beschleunigt. Durch Beimengung von anderen Metallen, Metalloxyden u. dgl. kann die katalytische Wirkung bedeutend verstärkt und die Reaktion mitunter in ganz neue Bahnen gelenkt werden. Über diesen Gegenstand existiert eine ganz gewaltige Literatur, auf die hier im einzelnen einzugehen viel zu weit führen würde. Einige kurze Hinweise mögen genügen.

Nach Schmidt[1975]) gehört Co mit den Elementen der Fe- und Pt-Gruppe, ferner mit Cu, Cr, Mn und Re zu den typischen Hydrierungskatalysatoren. Besonders aktiv sind: Cr, Mn, Co, Ni, Pd, Pt. Die Aktivität ist im allgemeinen umso größer, je kleiner das Atomvolumen ist. Die Aktivierung des Wasserstoffes führt wahrscheinlich zunächst zur Bildung von H_2^+.

Nach Westling[1816]) besteht bei der Benzolhydrierung ein Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und Atomabstand des Metalls im Gitter. Die Metalle mit dem kleinsten (Ni) und größten (Pt) Atomabstand sind am wirksamsten. Co folgt unmittelbar dem Ni. Andere Metalle, deren Atomabstände sich von den Extremen weiter entfernen, sind weniger wirksam.

Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd werden durch Wasserstoff in Gegenwart von Kobalt oder Nickel bei 180 bis etwa 400° glatt in Methan übergeführt (Sabatier und Senderens[633]), Mayer und Henseling[743]), Fr. Fischer, Tropsch und Dilthey[1279])). Unter geeigneten Versuchsbedingungen bilden sich dabei außer Methan auch flüssige und sogar feste Kohlenwasserstoffe (künstliches Erdöl). Ein zur Herstellung von Benzinen unter gewöhnlichem Druck besonders günstig wirkender Katalysator ist nach Fr. Fischer und Tropsch[1280]) ein Gemenge von Co und Cr_2O_3. Kodama[1543, 1664]) führte eingehende Versuche über die Erdölsynthese aus Wassergas bei gewöhnlichem Druck aus. Am wirksamsten erwies sich ein Kobalt-Kupferkatalysator mit einem Zusatz von MgO*), der bei 240° aus 171,9 Litern Gas eine Ölausbeute von 2,3 cm³ Petroleum und 5,4 cm³ Benzin ergab. Günstige Ergebnisse wurden auch mit Zusätzen von ThO_2 erzielt, schlechter wirken BeO, ZnO. CdO bringt die katalytische Wirkung des Kobalts völlig zum Verschwinden. Nach Fischer und Koch[1906b]) ist ein 18% Th enthaltender Co-Kontakt sehr wirksam, der durch Fällung mit K_2CO_3 auf Kieselgur und Reduktion bei 350—400° hergestellt wird. Er liefert 153 cm³ flüssiges Produkt je cbm Gasgemisch, d. i. 71% der Theorie. Fällung mit Na_2CO_3 liefert unbrauchbare Co-Th-Kontakte, dagegen recht wirksame Co-Mn-Kontakte. Nach Fujimura[1833, 1879, 1984]) ist ein Zusatz von Uranoxyden wirksamer als der von ThO_2. Die Oxyde von W, Mo und Cr wirken nicht so stark. Über die Wirkung eines Co-Cu-Katalysators mit oder ohne Zusatz von Manganoxyd vgl. Smith, Hawk und Golden[1665]), eine übersichtliche Darstellung über den Gegenstand findet man bei Levi, Padovani und Busi [1544]) (vgl. auch Fischer, Meyer[1796])). Über den Ersatz des Co durch das billigere Ni vgl. Fischer, Roelen, Feisst[1909]).

Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus CO und H_2 unter Druck wird zur Vermeidung von Kohlenstoffabscheidung ein Zusatz von fremden Gasen wie CH_4, C_2H_6, N_2 oder Edelgasen empfohlen. Als Katalysator dient ein Fe-Co-Mischkatalysator (I. G. Farbenind. [1545])).

---

*) Der Co-Cu-MgO-Mischkatalysator (3 : 1 : 0,45) wird in besonders aktiver, sehr voluminöser Form durch Verbrennen des Nitratgemisches mit Rohrzucker und darauffolgende Reduktion mit Wasserstoff erhalten (Fujimura[1760])).

Literatur S. 508.

Über die Reduktion von CO_2 durch H_2 nach der Gleichung $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ mit Mischkatalysatoren bestehend aus Fe-Co oder Co-Cu-ZnO vgl. Bahr[1463]).

Außer gesättigten Kohlenwasserstoffen können aus CO_2 oder CO und Wasserstoff je nach den Katalysatorgemischen und den Versuchsbedingungen auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Ketone usw. dargestellt werden, vgl. hierüber u. a. I. G. Farbenind.[1546]), Soc. Franç. de Catalyse Généralisée[1666]).

Zahlreiche organische Substanzen werden durch Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, darunter Kobalt, unter Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck hydriert. Zusammenfassende Darstellungen über diese Prozesse findet man bei Sabatier[1372]), Galle[1948b]) (Hydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen), Zerbe[1761]), vgl. auch Hlavica[1464]) (Druckhydrierung fester Brennstoffe).

Kinetische Untersuchungen über die Fetthärtung mit Kobalt als Katalysators haben Kailan und Kohberger[1874]) ausgeführt.

Oxydationsvorgänge

Kohlenwasserstoffe werden durch Wasserdampf in Gegenwart von Kobalt, Nickel oder Platin in Wasserstoff und CO_2 umgesetzt, ein Verfahren, das zur Gewinnung von Wasserstoff herangezogen werden kann (Dieffenbach und Moldenhauer[781])). Die Wirkung der Katalysatoren wird durch ein anderes Metall (Cr, V) oder durch Metallverbindungen verstärkt (I.G. Farbenind.[1371])). Aus Azetylen, Olefinen usw. und Wasserdampf können unter Zuhilfenahme geeigneter Mischkatalysatoren Alkohole, Ketone, Säuren, Ester usw. hergestellt werden (vgl. a. u. Commercial Solvents Corp.[1667]), De Bataafsche Petroleum Maatsch.[1668]), I. G. Farbenind.[1669])).

Physiologische Wirkung

Nach Mascherpa[1373]) ruft fein zerstäubtes Kobalt, welches dem Körper per os oder subkutan zugeführt wird, keine schwere Schädigung der Ausfuhrwege hervor. Es wird resorbiert und rasch durch die Nieren und den Darm ausgeschieden. Kobaltblech ($5 \times 5 \times 2$ mm), in das subkutane Gewebe bei weißen Ratten versenkt, führt zu Abszessen (Williams[1857c])).

Kobaltpulver, der Nahrung zugesetzt, bewirkt bei Ratten abweichend von anderen Metallen eine wesentliche Änderung der Blutzusammensetzung. Es tritt Vermehrung der roten Blutkörperchen und des Hämoglobins ein. Die Tiere verlieren schon bei kleinen Dosen ihre Fertilität ganz und gehen je nach der eingegebenen Dosis früher oder später zugrunde (Kl. und Ka. Waltner[1547])).

Gegenüber Bakterien ist das metallische Kobalt ein starkes Gift. Nur Nickel, Quecksilber, Kupfer und Antimon üben eine annähernd ebenso starke Giftwirkung aus (vgl. Tammann und Rienäcker[1374]), in deren Arbeit auch die weitere, diesen Gegenstand betreffende Literatur zu finden ist).

Die Einwirkung von Pepsin-Salzsäure auf Gelatine wird durch Kobaltpulver wenig geschädigt. Nickel und Eisen verhalten sich abweichend, das erste ist ohne Einfluß, während Eisen stark schädigt (Tsuchihashi[1136])). Über die Einwirkung von Kobaltpulver auf die Blutkatalase vgl. Lio[1375]). Albumine fixieren Kobalt aus dem Metallpulver, auch wenn sich das Albumin in einer Dialysierhülse, das Kobalt in der äußeren Flüssigkeit befindet. Die Fixierung erfolgt, trotzdem das Kobalt in der Flüssigkeit nicht nachweisbar löslich ist. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Ionenadsorption (Fedeli[1137])).

Literatur S. 508.

Verbindungen des Kobalts

A. Kurtenacker-Brünn

Übersicht: Stellung des Co im periodischen System

Das Kobalt tritt in seinen Verbindungen 1-, 2- und 3 wertig auf; höhere Wertigkeitsstufen existieren wahrscheinlich nicht. Niederschläge, die man früher als Kobaltsuperoxyd, $CoO_2 \cdot aq$, aufgefaßt hat, sind nach neueren Untersuchungen tatsächlich $Co_2O_3 \cdot aq$ (vgl. S. 470). Auch die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel und Selen (CoS_2, $CoSe_2$) sind zweifellos nicht als Derivate von höherwertigem Kobalt anzusehen. Sie sind unter den Verbindungen mit unbestimmter Wertigkeit behandelt.

Einwertiges Kobalt ist bisher nur in einem Falle sicher nachgewiesen worden. Nach Grube und Schächterle[1281]) ist es nämlich als komplexes Cyanid in der Lösung enthalten, die bei der elektrolytischen oder rein chemischen Reduktion einer $K_3Co^{III}(CN)_6$-Lösung entsteht (vgl. S. 196).

Ein von Bell[189]) beschriebenes Kobaltsuboxyd, Co_2O, erwies sich bei neuen Untersuchungen als Gemenge von CoO und Co (vgl. Wöhler, Balz[1054])), sowie S. 174).

Nach Manchot[1265, 1445, 1520, 1521, 1548]) sind die Nitrosokobaltsulfide, $[Co(NO)_2S]R$, und das Kaliumkobaltnitrosothiosulfat, $[Co(NO)_2(S_2O_3)_2]K_3$, als Abkömmlinge des einwertigen Kobalts anzusehen, weil die NO-Gruppen, in den Verbindungen als (nullwertige) Neutralteile aufträten. Wie bei den entsprechenden Eisenverbindungen (Roussinschen Salzen) in Bd. IV/3, 2, B 113 ff. auseinandergesetzt ist, wird aber die Berechtigung der Annahme Manchots bezweifelt, und es ist eine Streitfrage, ob die erwähnten Salze Derivate von 1-, 2- oder 3 wertigem Metall sind. Da eine Entscheidung auf Grund des vorliegenden Materiales nicht zu treffen ist, sind die Manchotschen Salze als Anhang der Kobalt(2)-Verbindungen (S. 401) eingereiht, ebenso wie die Roussinschen Salze an der entsprechenden Stelle des Eisenbandes behandelt sind.

Die *Verbindungen des zweiwertigen Kobalts* (*Kobaltoverbindungen*) sind in Form der binären, normal ionisierten Salze sehr stabil; Verbindungen höherer Ordnung sind meist weniger beständig, sie haben Neigung in die entsprechenden Kobaltiverbindungen überzugehen.

Kobaltosalze zeigen vielfache Verwandtschaft zu den Salzen anderer zweiwertiger Metalle (Mg, Zn, Ni, Fe, Mn, Cu). Dies äußert sich z. B. in der Isomorphie der Sulfate vom gleichen Hydratationsgrad, der Doppelsulfate vom Typus $R_2Me(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, der entsprechenden Selenate, Doppelselenate usw.

Dreiwertiges Kobalt tritt vorwiegend in echten Komplexverbindungen auf, die meist eine außerordentlich große Beständigkeit aufweisen. Zu ihnen gehören die komplexen Nitrite, Cyanide und besonders die sehr zahlreichen und mannigfaltigen Kobaltiammine. Einige wenig beständige Co^{III}-Salze, die nach ihrer Formel einfache binäre Verbindungen sind, dürften als Autokomplexe zu betrachten sein (vgl. S. 441).

Literatur S. 508.

Die Beobachtungen über die Stabilität der einzelnen Valenzstufen des Kobalts stimmen mit den Schlüssen überein, die man aus den mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses berechneten Bildungswärmen der Halogenverbindungen ziehen kann (Thilo[1925]).

Im *periodischen System der Elemente* kommt dem Kobalt auf Grund seiner Ordnungszahl (27) die Stelle zwischen Fe und Ni zu. Damit steht in Einklang, daß die Zahlenwerte für Magnetismus, Löslichkeit usw. bei den Kobaltosalzen meist zwischen den entsprechenden Werten der Ferro- und Nickelsalze liegen, daß die Beständigkeit der Salze der dreiwertigen Metalle in der Reihe Fe→Co→Ni abnimmt u. dgl. mehr. Manchmal fällt das Kobalt allerdings aus der Reihe, so gibt es für die sehr beständigen Kobaltiammine weder bei Eisen noch bei Nickel Analoga. Bei der ursprünglichen Anordnung d. P. S. nach Atomgewichten mußte die Reihenfolge Fe (55,81)—Ni (58,69)—Co (58,94) angenommen werden, die zu mancherlei Widersprüchen in den Verwandtschaftsbeziehungen führte und daher eine der schwachen Stellen des Systems war (vgl. hierzu Kobaltatom, S. 24, Atomgewicht S. 3, sowie ds. Hdb. IV, 3, 2, A. 43, 44).

Um beurteilen zu können, über welches Gebiet des periodischen Systems sich die verwandtschaftlichen Beziehungen des Kobalts zu anderen Elementen erstrecken, sind die in Betracht kommenden Elemente mit ihren Ordnungszahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

VI	VII	VIII			I	II
						Mg 12
Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28		
					Cu 29	Zn 30
		Ru 44	Rh 45	Pd 46		
						Cd 48
		Os 76	Ir 77	Pt 78		

Für die Ammine bestehen bei einigen Gliedern der Platingruppe (Rh, Ir) und in gewisser Hinsicht auch bei Chrom ähnliche Verhältnisse wie bei Kobalt. Die Doppeloxalate und Alaune des dreiwertigen Kobalts sind z. T. isomorph mit den entsprechenden Verbindungen des Rhodiums und Iridiums, mitunter auch mit jenen des Chroms.

Zum Kupfer, das in der Nähe des Kobalts in der ersten Gruppe des Systems steht, bestehen mancherlei Beziehungen. So zeigen die Kupfersalze auf Zusatz von Salzsäure und anderen Stoffen einen Farbenwechsel, der dem Farbenwechsel der Kobaltosalze (rot-blau, vgl. S. 206) durchaus an die Seite zu stellen ist. Wie bei Kupfer kennt man auch bei Kobalt (und bei Nickel) ein Cyanid des einwertigen Metalls. Auf die Isomorphie der Kobalto- und Cuprisalze ist schon oben hingewiesen worden. Diese Isomorphie erstreckt sich auch auf die Metalle der 2. Gruppe des Systems (Mg, Zn, Cd) und auf das in der 7. Gruppe stehende Mangan, mit dessen dreiwertigen Salzen die Kobaltiverbindungen übrigens auch gewisse Ähnlichkeiten besitzen.

Analytisches

Nachweis des Kobalts: In festen Proben kann das Kobalt unabhängig von der Bindungsart in der Boraxperle erkannt werden, die in der Hitze blau, in

Literatur S. 508.

der Kälte blau mit violettem Stich ist. Der Nachweis des Kobalts gelingt noch neben der dreißigfachen Menge Nickel (Curtman, Rothberg[809])).

Im Gang der qualitativen Analyse auf nassem Wege tritt das Kobalt ausschließlich zweiwertig auf, da die dreiwertigen Verbindungen beim Behandeln der Probe mit Säure, Schwefelwasserstoff usw. zu $Co^{\cdot\cdot}$ reduziert werden. Die besonders beständigen Kobalticyanide werden vor Beginn der Untersuchung durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Schmelzen mit Soda u. dgl. zerstört.

Bei dem üblichen Analysenverfahren findet sich das Kobalt in dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlag als Sulfid. Behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, so bleiben Kobalt- und Nickelsulfid ungelöst. Der Nachweis des Kobalts neben dem Nickel gelingt bei günstigem Mischungsverhältnis (siehe oben) in der Boraxperle. Sind zu große Mengen Nickel vorhanden oder will man den Perlenbefund durch andere Reaktionen sichern, so löst man den Niederschlag in Königswasser oder Bromsalzsäure und kann nun (evtl. nach dem Entfernen des Säureüberschusses) folgende Reaktionen ausführen, die durch Nickel nicht beeinträchtigt werden:

Konzentrierte Salzsäure färbt die Kobaltlösung intensiv blau, falls nach Auger und Odinot[1188]) mehr als 0,000025 g Co in 10 cm³, nach Denigès[1223]) mehr als 0,00001 g Co in 1 cm³ zugegen sind.

Alkalirhodanid färbt die Kobaltsalzlösung auf Zusatz von Alkoholen oder Aceton ebenfalls blau. Näheres über diese Reaktion vgl. S. 302. Auch durch die mit gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lösung und Alkohol auftretende Blaufärbung läßt sich Kobalt sehr empfindlich ($2{,}3 \cdot 10^{-6}$ g Co/1 cm³) nachweisen (Gutiérrez de Celis[1857e])).

Kaliumnitrit fällt aus essigsauren Kobaltlösungen mikrokristallines gelbes $K_3[Co(NO_2)_6]$. Die Reaktion ist auch zum Mikronachweis des Kobalts geeignet. Ihre ohnehin große Empfindlichkeit (0,0001 mg Co bei Mikroausführung) kann durch Zusatz von Cäsium- oder Thalliumsalz noch bedeutend gesteigert werden.

Mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung versetzte $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung färbt sich auf Zusatz von Cl_2, Br_2 oder H_2O_2 intensiv grün. 4 mg Co/L sind auf diese Art auch neben viel Ni zu erkennen (Job[505]), vgl. auch S. 494).

α-Nitroso-β-Naphthol gibt in schwach salzsaurer, essigsaurer (Ilinsky, Knorre[287])) oder in alkalischer Lösung (Atack[939]), Böttger[1670])) einen purpurroten voluminösen Niederschlag von $Co^{III}[C_{10}H_6O(NO)]_3$ oder eine rote Färbung. Die Reaktion gestattet noch den Nachweis von 0,001 mg Co in 1 ccm. Die Empfindlichkeit wird nach Bellucci[1029]) auf mehr als das Zehnfache gesteigert, wenn man statt des α-Nitroso-β-Naphthols das β-Nitroso-α-Naphthol als Fällungsmittel verwendet. Die störende Wirkung des Eisens auf die Reaktion wird beim Arbeiten in alkalischer Lösung durch Zugabe von Ammoniumcitrat beseitigt.

Zum Mikronachweis des Kobalts ist besonders die Fällung in Form der tiefblauen Kristalle von $Co[Hg(CNS)_4]$ geeignet, die allerdings bei Gegenwart eines Überschusses an Nickel eine vorhergehende Trennung von diesem Metall, z. B. mit Kaliumnitrit erfordert (vgl. auch S. 307).

Außer den genannten Reaktionen sind noch viele andere zum Nachweis des Kobalts empfohlen worden, von denen einige im speziellen Teil dieses Buches Erwähnung finden werden (vgl. S. 266, 296, 314, 330, 377, 381, 398, 416, 418, 432, 462, 508). Zu den empfindlichsten Reaktionen gehören einige Fällungsreaktionen mit organischen Reagenzien, über welche sich eine Zusammenstellung bei Eegriwe[1671]) befindet.

Über die Ionenreaktionen des $Co^{\cdot\cdot}$ s. S. 203.

Literatur S. 508.

Bestimmung des Kobalts:

Gewichtsanalyse

Von den zur Bestimmung des Kobalts vorgeschlagenen Methoden ist nach Congdon und Chen[1189]) (vgl. auch Slawik[904])) besonders die Fällung mit α-Nitroso-β-Naphthol aus der essigsauren Lösung und Wägung als Co_3O_4 zu empfehlen (vgl. auch Mayr, Feigl[1897])). Weniger genau sind nach den beiden erstgenannten Autoren die auf der Fällung als Sulfid und als $CoNH_4PO_4$ beruhenden Verfahren, doch wird die letzte Methode von Strebinger und Pollak[1282]) mit Erfolg zur Mikrobestimmung des Kobalts herangezogen. Der Niederschlag wird durch Glühen in $Co_2P_2O_7$ übergeführt und als solches gewogen. Die Bestimmung des Kobalts durch Fällung als $Co(OH)_3$ mit Bromlauge macht Schwierigkeiten, da der Niederschlag hartnäckig Alkali zurückhält. Einen reineren, leicht von Alkali zu befreienden Niederschlag erhält man nach Dede[810]) (vgl. auch[1944])), durch Fällung mit Persulfat aus ganz schwach alkalischer Lösung. Der Niederschlag wird entweder an der Luft geglüht und als Co_3O_4 gewogen oder im Wasserstoffstrom zu Kobaltmetall reduziert und dieses gewogen. Nach Spacu und Dick[1376]) fällt man Kobalt aus der rhodanidhaltigen Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin als $Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ und wägt nach dem Trocknen. Kobaltsalze flüchtiger Säuren lassen sich durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 450—500° in $CoSO_4$ überführen und als solches wägen. Das Verfahren liefert sehr genaue Werte (vgl. Willard, Hall[1095])).

Auf elektrolytischem Wege läßt sich das Kobalt unter denselben Bedingungen wie das Nickel bestimmen, also am besten aus ammoniakalischer Lösung (vgl. auch S. 92). Störend wirkt das Bestreben des Kobalts, sich zum Teil an der Anode als Kobaltihydroxyd abzuscheiden. Man verhindert dies durch Anwendung einer sehr stark ammoniakalischen Elektrolytlösung, durch Zusatz von Hydrazinsulfat (Wagenmann[1061])), Hydroxylaminsulfat[1795c]) oder Natriumbisulfit (Brophy[1857f])).

Maßanalyse. Die besten Verfahren beruhen darauf, daß man das Kobalt aus der mit Natriumkarbonat oder Alkalilauge versetzten Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Perborat in Form von $Co(OH)_3$ fällt und dieses nach dem Zerstören des Überschusses an Oxydationsmittel bestimmt. Die Bestimmung kann jodometrisch erfolgen, indem man den Niederschlag in einem Überschuß an Jodkalium unter Säurezusatz löst und das frei gewordene Jod mit Thiosulfat titriert, oder man löst in sauren Lösungen von Ferro-, Stanno- oder Titanosalz und titriert den unverbrauchten Rest des Reduktionsmittels zurück (vgl. u. a. Job[489]), Engle, Gustavson[957]), Willard, Hall[1096]), Gillis, Cuvelier[1549]), Glasstone, Speakman[1673]), Langer[1948c])).

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Kobalts neben Nickel, da dieses unter den in Betracht kommenden Bedingungen nicht oxydiert wird (Metzl[905])); nach Malaprade[1672]) darf die Nickelmenge allerdings nur so klein sein, daß auf Zusatz von Bikarbonat kein Niederschlag entsteht.

Wegen zahlreicher ähnlicher Verfahren sei auf die Handbücher der analytischen Chemie, sowie auf Grossmann: Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts usw. (Stuttgart, 1913, F. Enke) verwiesen.

Sehr genau läßt sich das Kobalt auch bestimmen, indem man mit o-Oxychinolin fällt und Überschuß an Fällungsmittel durch Titration mit Bromat-Bromid und Methylrot als Indikator ermittelt (Berg[1377])).

Literatur S. 508.

Bei der üblichen cyanometrischen Bestimmung des Nickels nach Moore wird das Kobalt mittitriert, doch erhält man nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die Kobaltmenge höchstens etwa 10% der vorhandenen Nickelmenge beträgt (Grossmann[716, 782]). Über das Verhalten des Kobalts bei der Titration mit Cyankalium vgl. auch S. 298.

Kolorimetrie. Nach Heinz[1550]) beruht die beste Methode auf dem Vergleich der mit $NaHSO_3$ in ammoniakalischer Lösung erzielten Gelbrotfärbung. Das Verfahren ist auch neben Nickel und Chrom verwendbar, deren Eigenfärbungen im Kompensationskolorimeter kompensiert werden. Größere Mengen Kupfer stören.

Weitere Verfahren beruhen auf dem Vergleich der mit starker Salzsäure oder mit Rhodanid erzielten Blaufärbung, der mit H_2O_2 oder Na_2O_2 in ammoniakalischer Lösung oder mit α-Nitroso-β-Naphthol erhaltenen Rotfärbung usw. Eine kritische Überprüfung dieser Verfahren findet man bei Heinz[1550]). Über das Rhodanidverfahren vgl. auch S. 303.

Trennung des Kobalts von anderen Elementen. Von den Metallen der *Alkali- und Erdalkaligruppe* kann das Kobalt auf elektrolytischem Wege, ferner durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus schwach essigsaurer Lösung, durch Fällung mit Nitrosonaphthol usw. getrennt werden.

Die Trennung von den mehrwertigen *Elementen der Eisengruppe* (Fe, Cr, Al, Ti) nach dem Bariumkarbonat- oder Acetatverfahren liefert meist keine guten Resultate, weil das Kobalt in merklicher Menge mit den Sesquioxyden als $Co(OH)_3$ ausfällt. Bessere Ergebnisse liefert die Trennung mit Hexamethylentetramin (Urotropin), wobei bei Vorwiegen von Fe^{III} unmittelbar, bei Vorwiegen von Al^{III}, Ti^{IV} usw. nach doppelter Fällung kobaltfreie Niederschläge der mehrwertigen Hydroxyde erzielt werden. In Anwesenheit von Cr^{III} versagt das Verfahren (Rây, Chattopadhya[1465])). Auch die Trennung mit aufgeschlämmtem ZnO gibt bei Vermeidung eines ZnO-Überschusses günstige Resultate und wird besonders für die Untersuchung der Spezialstähle empfohlen (Slawik[904]), Schiffer[1378]), Hoffman[1814]), Langer[1948c])).

Zur Trennung von *Mangan* eignet sich die Fällung des Kobalts aus schwach essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch die Fällung mit Kaliumnitrit. Handelt es sich um die Trennung von *Zink*, so fällt man dieses aus schwach mineralsaurer Lösung in Gegenwart eines großen Überschusses an Neutralsalz mit Schwefelwasserstoff (Aussalzmethode) oder man führt das Kobalt zunächst in K_3CoCy_6 über und fällt nun das Zink mit H_2S unter Druck[586a]).

Für die wichtige Trennung des Kobalts von *Nickel* sind viele Verfahren angegeben worden. Die beiden Vorschriften von Liebig, die auf der verschiedenen Beständigkeit der komplexen Cyanide des Kobalts und Nickels gegen Bromlauge und gegen HgO beruhen, besitzen heute nur noch historisches Interesse. Gegenwärtig werden die beiden Metalle getrennt, entweder indem man zuerst das Nickel als Dimethylglyoxim-, oder Dicyandiamidinverbindung fällt, oder indem man das Kobalt mit Kaliumnitrit oder α-Nitroso-β-Naphthol aus essigsaurer Lösung abscheidet. Das Kobalt läßt sich übrigens nach einzelnen oben angegebenen maßanalytischen und kolorimetrischen Verfahren ohne vorhergehende Trennung von Nickel bestimmen.

Von den Metallen der *Kupfer-Arsengruppe* trennt man, indem man diese Metalle mit Schwefelwasserstoff in mineralsaurer Lösung abscheidet und das Kobalt im Filtrat bestimmt.

Literatur S. 508.

Anwendung der Kobaltverbindungen *)

Kobaltverbindungen (Oxyd, Silikat [Smalte], dann der sog. Zaffer oder Safflor [aufbereitete und geröstete Kobalterze] usw.) dienen in der keramischen, Email- und Glasindustrie zur Herstellung blauer Glasuren oder Gläser. Über die Anwendung als Färbemittel bei der Herstellung künstlicher Saphire und Spinelle vgl. u. a.[1553, 1676]), über die Anwendung in der Lackindustrie u. dgl. vgl. [1836]).

In der Emailindustrie spielt das Kobalt außerdem eine wichtige Rolle bei der Herstellung des Grundemails. Kleine Mengen Kobaltoxyd bewirken nämlich, daß das Grundemail auf dem Eisenblech festhaftet, während sich ohne diesen Zusatz schlecht haltende Glasuren ergeben. Untersuchungen über die Adhäsion von Grundemail auf Stahlblech und Gußeisen haben in neuerer Zeit Clawson[1552]), Greaves-Walker, King, Spencer-Strong, Schwartzwalder, Lord[1907]) ausgeführt. Auf welche Umstände die eigentümliche Wirkung des Kobaltoxydes zurückzuführen ist, steht noch nicht fest. Eine Zusammenstellung der Ansichten hierüber findet sich z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 2. Aufl., Bd. IV, S. 414, vgl. ferner Eyer[1225]), Thürmer, Glaser[1675]) und die oben genannten Autoren.

In Verbindung mit Selenverbindungen dienen Kobaltverbindungen als Entfärbungsmittel in der Glas-, Email- und Porzellanindustrie, da sie die gelbe Farbe des Eisenoxydes verdecken.

In der Farben- und Lackfabrikation dienen die Kobaltsalze als Trockenmittel (Sikkative), bei der Ölhydrierung und anderen Reaktionen sind sie ebenfalls katalytisch wirksam (vgl. S.195), sie werden weiter zur Herstellung farbiger Tinten angewendet usw.

Ergänzende Angaben über die technische Verwendung der Kobaltverbindungen finden sich bei Gant[1217]), Barclay[1082]), Drury[1127]), Schmitz-Dumont[1448]).

Die Eigenschaft der Kobaltsalze, insbesondere des Kobaltchlorides, bei Wechsel des Wassergehaltes die Farbe zu ändern, hat man zur Konstruktion von Hygrometern benutzt. Ein geschichtlicher Überblick über diese Kobalthygrometer findet sich bei Vanino[977]), vgl. ferner Perrotey[1097]), Yamada u. Mitarb.[1762]). Schriftzüge von Kobaltchloridlösung auf Papier sind kaum erkennbar, sie treten aber beim Erwärmen infolge Blaufärbung des Salzes deutlich hervor. Hierauf beruht die Anwendung der Lösung des Salzes als sympathetische Geheimtinte (Geschichtliches hierüber vgl. u. a. bei Vanino[958])). Über die Anwendung der organischen Kobaltchloridlösungen zur Wasserbestimmung in organischen Flüssigkeiten, wie Alkoholen, Aldehyden usw. vgl. Winkler[141]), Wilson[1062]). Weitere Anwendungen bei den Einzelsalzen.

[Katalytische Wirkung der Kobaltverbindungen **)

Kobaltverbindungen katalysieren viele Reaktionen und übertreffen in bezug auf ihre Wirksamkeit die meisten anderen Metallverbindungen. Aus der Fülle der in Betracht kommenden Reaktionen sollen nachstehend einige charakteristische Beispiele angeführt werden. Wegen des Mechanismus der heterogenen Katalysen sei auf die Arbeit von Kröger[1867]) verwiesen. Weil im Reaktionsraum der als Katalysator angewandte Stoff vielfach Umwandlungen erleidet,

*) Vgl. auch Anwendung von Kobaltmetall, S. 95.
**) Vgl. auch Katalyse durch Kobaltmetall, S. 180.

Literatur S. 508.

ist oft nicht zuverlässig anzugeben, welche Verbindungsform katalytisch wirksam ist.

Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes: Die Zersetzung alkalischer H_2O_2-Lösungen wird druch Kobaltsalz schon in einer Verdünnung von 1 Teil Co auf 1000000 Teile Lösung meßbar beschleunigt. Die katalytische Wirkung des Kobalts wird hier nur durch Pt und Mn-Salz übertroffen. In saurer Lösung katalysiert Kobalt ebenfalls die H_2O_2-Zersetzung; unter diesen Umständen ist nur das Eisen dem Kobalt überlegen (Bredig, Müller v. Berneck[509]). Nach Charmandarjan und Alexejewa[1677]) wirkt Kobaltacetat viel stärker zersetzend auf H_2O_2 als $CoSO_4$, wie überhaupt die Metallacetate bei dieser Reaktion stärker aktiv sind als die Sulfate. Über Kobaltoxyd und Kobalthydroxyd als Katalysator der H_2O_2-Zersetzung vgl. auch Quartaroli[1226]), Tryhorn, Jessop[1227]). Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch $K_2Cr_2O_7$ wird durch Kobaltsalze aktiviert. Die Wirkung steigt exponentiell mit der zugesetzten Menge $CoCl_2$ (Robertson[1286])).

Zersetzung von Hypochlorit: Die Zersetzung der Lösungen der Alkalihypochlorite und des Chlorkalks nach der Gleichung $2\,ClO' = 2\,Cl' + O_2$ wird durch eine Spur von Kobaltsalzen (Kobaltoxyden) außerordentlich beschleunigt (Blattner[127]), Fleitmann[151]), Böttger[152]), vgl. auch S. 181. Das Kobalt gehört zu den wirksamsten Katalysatoren dieser Reaktion. Nach Sweeney, Hussey, Ralston[1678]) (vgl. auch [1841])) ist es überhaupt der aktivste Katalysator. Nach Bell[874]), Hofmann und Ritter[906]) besitzen die Oxyde des Co, Ni (und Ir) die gleiche Aktivität, nach Chirnoaga[1287]) wird Kobaltoxyd (Peroxyd) von Nickelperoxyd an Wirksamkeit übertroffen. Ein Gemenge von Kobaltperoxyd mit etwa 30% Nickelperoxyd beschleunigt stärker als die einzelnen Komponenten. Die Aktivität des Kobaltoxydes wird durch Al_2O_3 bis zu einem Optimum bei etwa 26—39% Al_2O_3 gesteigert (Chirnoaga[1287]), vgl. auch Wenzl[1383])).

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hypochlorites ist der Konzentration (Oberfläche) des Kobaltperoxydkatalysators proportional (Bell[874]), Chirnoaga[1287]), Howell[1138])), die Reaktion besitzt einen hohen Temperaturkoeffizienten (2,40 bei 30—40° [1287]), 2,37 bei 25—50° [1138])), Hydroxylionen verzögern, Na-Ionen beschleunigen die Reaktion, die üblichen Katalysatorgifte (H_2S, KCN, $HgCl_2$, As_2O_3) sind ohne Einfluß[1138]). Howell[1138]) nimmt an, daß die katalytische Wirkung des Kobalts auf der intermediären Bildung der Verbindung $Co{=}O(OCl)(ONa)$ beruhe, die alsbald in CoO, O_2, $Na^{\cdot}$ und Cl' zerfallen und immer wieder rückgebildet werden soll.

Man hat vorgeschlagen, die Kobaltkatalyse des Hypochlorits für folgende Zwecke praktisch zu verwenden: Zur analytischen Bestimmung von Karbonat neben Hypochlorit (Sieber[439])), zu einer beschleunigten Bleiche (Wenzl[1383])), zur technischen Gewinnung von Sauerstoff (Sweeney, Hussey, Ralston[1678]), Anonym[1841])).

Bemerkenswert ist, daß der in Gegenwart von Kobaltoxyd aus Hypochlorit frei gemachte Sauerstoff auf oxydierbare Stoffe nicht übertragen wird. So entsteht aus Anthracen und Hypochlorit in Gegenwart von Kobalt gar kein Anthrachinon, während mit OsO_4 als Katalysator der ganze Sauerstoff zur Anthrachinonbildung verbraucht wird (Hofmann, Ritter[906])). Manganosalze werden durch Hypochlorit in Gegenwart von Kobaltsalz nur in geringem Maße zu Permanganat oxydiert, während mit Kupfersalz als Katalysator unter gewissen Bedingungen quantitative Permanganatbildung erfolgt (Dixon, White[1384])).

Literatur S. 508.

Hypobromit wird durch Kobaltsalze in ähnlicher Weise zersetzt wie Hypochlorit. Doch sind nach Feigl und Fränkel[1858]) Cu- und Ni-Salze wirksamer als Co-Salze. Die Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ zu MnO_4' durch Hypobromit erfolgt ebenfalls in Gegenwart von Cu-Salz viel vollständiger als in Gegenwart von Co- oder Ni-Salz (Denigès[1926])).

Verbrennung von Kohlenoxyd, Methan (Kohle usw.): Bei der Verbrennung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur ist nach den Untersuchungen von Merck und Wedekind[1679]) das durch Fällung aus Kobaltsalzlösungen mit Bromlauge hergestellte Kobaltoxydhydrat ($CoO \cdot OH$) katalytisch unwirksam, ebenso auch das daraus durch Entwässerung und Sauerstoffabgabe gewonnene Co_3O_4. Katalytisch aktiv sind dagegen Präparate, die sich im Umwandlungsstadium zwischen diesen beiden Endzuständen befinden. Diese Gebilde sind also zweiphasig ($CoOOH$, Co_3O_4), und es wird angenommen, daß die katalytische Reaktion an der Phasengrenze $CoOOH/Co_3O_4$ vor sich gehe. Versuche mit Kobaltoxyd (Co_2O_3) als Katalysator bei 50—300° haben Engelder und Blumer[1894]) ausgeführt. Das Kobaltoxyd erwies sich bei 50° anderen Oxyden überlegen, bei 300° wird es von ZnO, MnO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 an Aktivität übertroffen.

Die katalytische Wirksamkeit des Kobaltoxydes wird nach Lamb, Bray und Frazer[1030]) durch Beimengungen gewisser anderer Metalloxyde (MnO_2, CuO usw.) außerordentlich erhöht. Von diesen „Hopkalit" genannten Mischungen erwies sich ein Gemenge von 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3 und 5% Ag_2O als besonders reaktionsfähig. Es bewirkt schon bei 0° eine Verbrennung des Kohlenoxydes, so daß es als Füllmaterial für Gasmasken empfohlen wird. Wesentlich für die Aktivität ist Trockenheit der Gase. Wasserdampf, der adsorbiert wird, vergiftet nämlich den Kontakt bald. Nach Merck und Wedekind[1680]) hängt die Wirksamkeit des MnO_2-$Co_2O_3 \cdot aq$-Katalysators wahrscheinlich mit der Bildung einer Oberflächenverbindung von Manganokobaltit zusammen.

Neumann, Kröger und Iwanowski[1763]) untersuchten den Einfluß der Temperatur auf die Wirksamkeit von Mischkatalysatoren aus MnO_2 und Co_3O_4; die Wirkung des Gemisches setzt sich bei 40° additiv aus den Wirkungen der Komponenten zusammen, bei 50° tritt eine starke Verminderung der Wirksamkeit des Manganoxydes durch das Kobaltoxyd ein. Bei 55—70° vollzieht sich mit wachsenden Zusätzen an Co_3O_4 eine Steigerung der Wirksamkeit über den additiven Wert hinaus, die bei höheren Konzentrationen an Co_3O_4 wieder stark absinkt. Bei 75° liegt eine wechselseitige Verstärkung der beiden Komponenten vor.

Engelder, Blumer[1894]) verglichen eine Anzahl von Mischkatalysatoren aus je zwei Metalloxyden in bezug auf ihre Wirksamkeit bei der CO-Verbrennung bei Temperaturen zwischen 0° und 400°. Durch ganz besondere Aktivität ist nach diesen Versuchen ein aus den entsprechenden Salzlösungen durch gemeinsame Fällung hergestelltes Gemenge von 70% Fe_2O_3 und 30% Co_2O_3 ausgezeichnet. An diesem Katalysator verbrennt CO in einem trockenen Gas-Luftgemisch bei 0°, selbst wenn das Gasgemisch nur ½% CO enthält. Bei größeren CO-Gehalten ist Trocknung des Gases nicht erforderlich, weil sich der Katalysator während der Umsetzung stark erhitzt und dann kein Wasserdampf adsorbiert werden kann. Bei einem Gas von Zimmertemperatur mit 3% CO steigt die Katalysatortemperatur z. B. auf 250°, bei einem Gehalt von 20% CO sogar auf 890°.

Die spezifische Wirkung der Kobaltoxyd-Mischkatalysatoren bei der CO-Verbrennung läßt sich nach Evans und Newton[1288]) zur Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas verwenden; das darin enthaltene Kohlenoxyd ver-

Literatur S. 508.

brennt in Gegenwart von überschüssigem Wasserdampf zu CO_2, während Wasserstoff nicht angegriffen wird. Besonders aktiv sind Gemische von Kobaltoxyd, Eisenoxyd mit den Oxyden von Al und K. Durch Schwefelverbindungen (H_2S, CS_2, COS) werden die Katalysatoren vergiftet.

Über die Eignung des Kobaltoxydes und seiner Gemische mit anderen Metalloxyden als Katalysatoren der Verbrennung kleiner Reste von CO in dem Gasgemisch von Stickstoff und Wasserstoff, das als Ausgangsmaterial für das Haber-Bosch-Verfahren dient, vgl. Kuentzel[1681]), in dessen Arbeiten auch die Literatur über diesen Gegenstand verzeichnet ist.

Weiteres über die Kohlenoxydverbrennung an Kobaltoxyd und Mischkatalysatoren vgl. bei Benton[1139]), Pieters[1764]), Frazer[1839]), Engelder, Miller[1893]).

Die Verbrennung von Methan mit Luft zu CO_2 und H_2O wird durch Kobaltoxyd ebenfalls sehr wirksam katalysiert. Nach Yant und Hawk[1386]) übertrifft Kobaltoxyd in dieser Hinsicht alle anderen Metalloxyde, ihm folgen in ihrer Wirkung MnO_2 und NiO. Gemische der Katalysatoren zeigen additive Wirksamkeit (vgl. auch Campbell, Gray[1682])).

Auch bei der unvollständigen Verbrennung des Methans, die je nach den Umständen zu verschiedenen Produkten führt, kann Kobalt allein oder in Mischung mit anderen Stoffen mit Vorteil als Katalysator dienen. So vollzieht sich die Oxydation des Methans im Sinne der Gleichung $2\,CH_4 + O_2 = 2\,CO + 4\,H_2$ nach Yoshikawa[1765]) bei 1000° ohne Katalysator unvollständig, in Anwesenheit von Ni oder Co dagegen sehr weitgehend. Mischungen von Ni oder Co mit ThO_2 oder SiO_2 wirken schon bei 850—900° stark beschleunigend.

Mit einem aus Cerokobaltnitrat durch Erhitzen im N_2-Strom auf 150° hergestellten Mischkatalysator können nach Müller[994]) aus Methan und Sauerstoff bei 150° bis zu 8% Formaldehyd erhalten werden.

Mit den soeben besprochenen katalytischen Wirkungen der Kobaltoxyde hängt die Eignung der Oxyde als Sauerstoffüberträger bei der organischen Elementaranalyse (Kurtenacker[808])), bei der Verbrennung flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe (Gruetter[1738])) usw. zusammen.

Natürliche Kohle, mit Kobaltoxyd gemischt, verbrennt, wenn die Verbrennung an einer Stelle durch Erhitzen eingeleitet worden ist, in einer Sauerstoffatmosphäre ohne weitere Wärmezufuhr glatt und schnell. In der Kohle vorhandener Schwefel geht, wenn gleichzeitig Soda beigemengt wird, quantitativ in Sulfat über und kann so bestimmt werden (Brunck[400]), vgl. auch F. Neumann[674]), Schön, Vikipiel[1346])). Wegen seiner die Oxydation organischer Substanz fördernden Wirkung wurde Kobaltoxyd von Paessler und Arnoldi[717]) in der Lederuntersuchung verwendet, Ledebour[811]) empfiehlt es zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen oder Eisenlegierungen. Kaßler[1927]) verwendet für den gleichen Zweck ein Gemisch von 2 T. PbO_2 und 1 T. Co_3O_4. Über die Anwendung von Kobaltsalzen zur Herabsetzung der Entzündungstemperatur der Kohle vgl. [1556]).

Weitere Verbrennungen. Für die Oxydation von Ammoniak erweisen sich Gemische von Kobaltoxyd mit den Oxyden von Bi und Al als besonders wirksam. Das Optimum liegt zwischen 2 und 10% Zusatz (Scott, Leech[1387]), vgl. auch General Chemical Comp.[1099])). Auch Kobaltvanadat wird als Katalysator für die Ammoniakoxydation empfohlen (Ellis Foster Comp.[1230])). Nach Sinozaki und Hara[1289]) ist Kobaltoxyd der wirksamste Oxydkatalysator der Verbrennung von Cyanwasserstoffsäure zu Stickoxyd. Seine Aktivität

Literatur S. 508.

erreicht nahezu die des Platins. Als Mischkatalysator kommt Kobaltoxyd mit 15% Bi_2O_3 in Betracht.

Das Kobaltoxyd ist auch als Katalysator der Oxydation von SO_2-Gas (z. B. beim Schwefelsäurekontaktprozeß) anwendbar (Winkler[235]), Müller[994])), über einen Kobalt-Vanadinoxyd-Mischkatalysator für diesen Zweck vgl. Adadurow, Boreskow[1555]).

Autoxydationsvorgänge: Kobaltverbindungen sind wirksame Beschleuniger von Autoxydationsvorgängen, wofür unten als Beispiele die Autoxydation von Alkalisulfitlösungen und ungesättigten Ölen angeführt sind.

In gewissen Fällen zeigen aber die Kobaltverbindungen gerade die entgegengesetzte Wirkung, d. h. sie schützen die autoxydablen Körper vor der Sauerstoffeinwirkung. Wann Reaktionsbeschleunigung oder -verzögerung eintritt, hängt von den Umständen ab. So wird die Oxydation von Furfurol nach Dufraisse und Nakaé[1860]) auf jeden Fall verzögert, und zwar durch 1%ige Zusätze von fein verteiltem Kobalt oder Kobaltoxyd sehr weitgehend, durch 1% $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2, $CoCO_3$ so stark, daß praktisch keine Oxydation des Furfurols eintritt. Die Autoxydation von Benzaldehyd oder Akrolein wird — ebenfalls nach Dufraisse und Nakaé[1860]) — durch CoJ_2 gehemmt, durch Kobaltacetylacetonat dagegen beschleunigt. Für die Autoxydation von Abietinsäure ist nach Dupont und Mitarbeitern[1749c]) das Kobalt-abietat ein außerordentlich wirksamer Beschleuniger, wenn es in Mengen von mehr als 0,01% zugefügt wird, in kleineren Mengen (0,001%) zeigt es dagegen ein ausgesprochen antioxygenes Verhalten.

Wegen der Theorie dieser Erscheinungen sei auf die Originalarbeiten von Dufraisse und Dupont verwiesen.

Autoxydation von Sulfit (schwefliger Säure): Die Verhältnisse liegen hier je nach der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung und der Art des Sulfites verschieden. Die gelöste freie schweflige Säure wird durch Luftsauerstoff verhältnismäßig langsam oxydiert, Kobaltsalze wirken beschleunigend, sind aber weniger aktiv als Mangan- oder Kupfersalze; Eisensalze katalysieren ungefähr ebenso stark wie Co-Salze, Ni- und andere Metallsalze sind bedeutend weniger wirksam (Meyer, Binnecker[310]), vgl. auch Wolfkowitsch, Belopolski[1922])).

Die Oxydation alkalischer Natriumsulfitlösungen wird durch Kobalthydroxyd außerordentlich stark katalysiert; zur Erzielung einer merkbaren Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit genügt schon ein Zusatz von 10^{-12} Mol $Co(OH)_2$/Liter (Reinders, Vles[1228, 1385])). Zugabe von 0,0005 Mol $CoSO_4$ auf 1 Mol K_2SO_3 bewirkt schon eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit im Verhältnis 1,5 : 8. Bei $p_H = 7{,}6$ und 9,9 ist $CoSO_4$ von den untersuchten Salzen (Fe-, Cu-, Ni-, $MnSO_4$) der aktivste Katalysator. In stark alkalischem Medium wird $CoSO_4$ von $NiSO_4$ an Wirksamkeit übertroffen (Wolfkowitsch, Belopolski[1922])). Komplexe Kobaltverbindungen (z. B. Arsenit) sind unwirksam. Ein Alkalitätsoptimum, wie es etwa für die Hydroxyde von Ni, Cu, Fe festgestellt ist, scheint dem Kobalt nicht zuzukommen (Reinders, Vles[1228, 1385]), vgl. auch Milbauer, Pazourek[1098]), Mittra, Dhar[1229])).

Bei der Autoxydation von Ammoniumsulfitlösungen besitzt Kobaltsulfat nach Vorländer und Lainau[1554]) ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum der Wirksamkeit bei $p_H = 8{,}4$—$8{,}6$. Im sauren Gebiet ($p_H < 5$) und im alkalischen Gebiet ($p_H > 11$) ist die Aktivität sehr gering. Bei der günstigsten Wasserstoffionenkonzentration ist das Kobaltsalz von allen untersuchten Metallsalzen der weitaus wirksamste Katalysator, es übertrifft z. B. das $FeSO_4$ um das Doppelte, $NiSO_4$ um das Sechsfache an Wirksamkeit. Bei hinreichender Kobaltmenge wird die Oxydationsgeschwindigkeit der Ammonsulfitlösung sehr groß, sie ist dann

Literatur S. 508.

etwa gleich der einer alkalischen Pyrogallollösung. $CuSO_4$, K_2CrO_4 und andere Stoffe setzen die Wirksamkeit des Kobaltsalzes herab. Vorländer und Lainau nehmen an, daß nicht die Kobaltionen, sondern Sulfitokobalt-Ammoniakate die Träger der katalytischen Wirksamkeit sind.

Autoxydation ungesättigter Öle: Kobaltverbindungen sind wirksame Trockenmittel (Sikkative) von Leinöl und anderen ungesättigten Ölen, doch bestehen Meinungsverschiedenheiten darüber, ob die Kobaltverbindungen anderen Metallverbindungen in dieser Hinsicht überlegen sind oder nicht. Nach Fokin[684]) stehen die Kobaltverbindungen in bezug auf Aktivität an erster Stelle, nach Tschelinzew[1557]) kommen die Oxyde von Mn und Pb dem Kobaltoxyd an Wirkung gleich, nach Meister[718]) wird das Kobalt von Mn, Pb, Zn sogar übertroffen. Untersuchungen über die Eignung verschiedener Kobaltverbindungen als Trockner vgl. bei Gebauer-Fuelnegg, Konopatsch[1846]).

Vorschriften über die Herstellung geeigneter Kobaltsikkative findet man u. a. bei Ward[959]), Krauss[839]), Winiker[1971]), sowie in den Spezialhandbüchern der in Betracht kommenden Industrien.

Über Kobaltoxyd als Mittel zur Härtung von Filmen aus polymerisierten Butadienkohlenwasserstoffen vgl. [1683]).

Nachstehend eine Literaturübersicht über einige weitere durch Kobaltverbindungen katalysierte Reaktionen: Zersetzung von Monochloramin (NH_2Cl)[681]), thermischer Zerfall von HgO[1559]), $KMnO_4$[1466]), Gips[1685]). Oxydation durch Luftsauerstoff oder reinen Sauerstoff von HCl[1031]), $FeCy_6''''$, AsO_3'''[1561]), Oxalsäure[1558]), Acetaldehyd zu Essigsäure[1560]), Benzaldehyd zu Benzoesäure[1231]), Oxydation von Mn(2)-Salz zu MnO_4' mit Persulfat[1880]), Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure[1290]), Reduktion von Stannisalz durch Eisenpulver[1766]), Photosynthese von Formaldehyd und Kohlehydraten[1388, 1845, 1875]), Umsetzung zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff[1798]).

Über die Oxydase- und Peroxydase-Wirkung der Kobaltsalze vgl. [1141]).

Viele Reaktionen werden durch verhältnismäßig große Zusätze an Kobaltsalzen beschleunigt, mitunter verzögert. Es handelt sich hier nicht um katalytische Beeinflussungen sondern um sog. Neutralsalzwirkung; Beispiele dafür findet man unter [1140, 1684, 1939]).

Physiologische Wirkung, biochemische Bedeutung

Wie S. 80 angeführt wurde, findet sich Kobalt neben Nickel überall in der unbelebten und belebten Natur, allerdings meist in sehr kleiner Menge. Der höchste Kobaltgehalt in einem Tierkörper wurde anscheinend in der Languste beobachtet, die nach Bertrand und Mâcheboeuf[1224]) 8,7 mg Co/kg Trockensubstanz enthält. In den Organen des tierischen und menschlichen Körpers ist Kobalt sehr ungleich verteilt. In den meisten Organen sind nur Bruchteile eines mg/kg Trockensubstanz vorhanden. In der Pankreasdrüse der Tiere und des Menschen, ferner in der Thymusdrüse des Kalbes, konnten jedoch bis zu 2,6 mg Co/kg Trockengewicht festgestellt werden. In den aus den Pankreasdrüsen gewonnenen Insulinpräparaten sind Nickel und Kobalt noch auf den 10fachen Betrag ihres Gehaltes in den Drüsen angereichert. Auffallend ist auch, daß das Verhältnis von Nickel zu Kobalt in vielen tierischen Organen sehr zugunsten des Kobalts verschoben ist, so zwar daß der Gehalt an Kobalt, der normalerweise nur einen Bruchteil des

Literatur S. 508.

Nickelgehaltes ausmacht, diesen erreichen, mitunter sogar sehr übersteigen kann (Bertrand, Mâcheboeuf[1224, 1283]).

Aus diesen Eigentümlichkeiten in der Verteilung des Kobalts kann man schließen, daß den Kobaltverbindungen eine gewisse Bedeutung in der Biochemie zukommt, die allerdings nicht ganz geklärt ist. Nach Vernadsky[1081]) sollen Co, Ni, Fe, Mg, Zn, Cu, Mn in der Biochemie die gleichen Funktionen erfüllen, indem sie sich wechselseitig in den verschiedenen pflanzlichen und tierischen physiologisch wichtigen Stoffen (Chlorophyll, Hämoglobin) ersetzen können.

Nachstehend einige Beispiele für die physiologische Wirkung der Kobaltverbindungen in besonderen Fällen:

Kleine Mengen Kobalt oder Nickel haben eine anregende Wirkung auf das Wachstum von Pflanzen oder Tieren, größere Mengen wirken giftig. So beobachteten Fukutome[613]), Nakamura[614]) (vgl. auch Truffaut[1284])), daß Beimengungen von 0,02 g Kobaltnitrat zu 8 kg Boden das Wachstum einiger Kulturpflanzen fördern. Bemerkenswert ist, daß die Wirkung des Kobalts hier mitunter von der des Nickels beträchtlich abweicht, z. B. wird das Wachstum der Gerste durch Kobalt günstig beeinflußt, durch Nickel aber geschädigt.

Die Essiggärung wird durch $Co^{\cdot\cdot}$-Ion bis zu einer Konzentration von etwa $^1/_{30000}$% aktiviert, bei weiterer Steigerung tritt Hemmung des Wachstums der Essigbakterien ein. Die Giftwirkung des Kobalts ist kleiner als die des Nickels, aber größer als die des Eisens oder Mangans (Rosenblatt, Mordkowitsch[1551])). Über den Einfluß des Kobalts auf die alkoholische Gärung vgl. Rosenblat, March[1731]). Wegen der Giftwirkung der Kobaltverbindungen auf Bakterien und höhere Pflanzen sei ferner auf die Arbeiten von Haselhoff[438]), Mortensen[744]), Piorkowski[1379]), Pirschle[1674]), Hoes[1739]), Niethammer[1851]), Colley[1810]), Mokragnatz[1856b]), Krauss, Collier[1856c]) verwiesen.

Bezüglich der Wirkung von Kobaltsalzen auf den tierischen Organismus stellten Bertrand und Nakamura[1380]) fest, daß einige Hundertstel mg Co als Zusatz zu den Nahrungsmitteln genügen, um das Leben der Versuchstiere zu verlängern. Die Giftwirkung größerer Dosen ist nach Le Goff[1381]) nicht sehr groß. Kaninchen vertragen nach seinen Versuchen eine tägliche Dosis von 0,09 g. Nach Siegen[204]) wird ein Kaninchen allerdings durch 0,3 g $CoCl_2$ oder $Co(NO_3)_2$ in wenigen Stunden getötet (vgl. auch Antal[421]), Bock[615]), Yosida[1190]), Bertrand, Serbescu[1811, 1837]), Krauss, Collier[1856c])).

Durch thioessigsaures Strontium wird die Giftwirkung des Kobalts infolge Überführung in Sulfid aufgehoben (Hesse[1382])).

Nach Antal[421]) ist Kobaltnitrat ein Gegenmittel bei Cyanvergiftungen.

Auf die zahlreichen Untersuchungen über die Wirkung des Kobalts auf den Blutdruck, den Verlauf von Krankheiten usw., kann hier nicht eingegangen werden. Unter [1285]) sind einige neuere Arbeiten zusammengestellt.

Verbindung des einwertigen Kobalts

Kobalt(1)-cyanid ist nach Grube und Schächterle[1281]) in Form eines Komplexions unbekannter Zusammensetzung in der Lösung vorhanden, die man bei der elektrolytischen oder rein chemischen Reduktion (mit K-Amalgam) alkalischer Kaliumkobalt(3)-cyanidlösung erhält.

Die Lösung des Kobalt(1)-cyanides ist braungrün gefärbt, sie entwickelt schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von $[Co^{II}(CN)_6]''''$ Wasserstoff. Das Potential des $Co^{I}Cy_{x}$-Ions ist also unedler als das des Wasserstoffs. Das

Gleichgewichtspotential läßt sich aber nicht genau bestimmen, weil die Lösung des Gemisches von $K_4Co^{II}Cy_6$ und $K_xCo^{I}Cy_y$ beim Eintauchen der platinierten Platinelektrode sofort stürmisch Wasserstoff entwickelt; die Zersetzung erfolgt um so rascher, je höher der Gehalt an dem Co^{I}-Salz ist. Unmittelbar nach dem Herstellen der Lösungen ergeben sich ziemlich unabhängig von dem Mengenverhältnis der Komponenten Potentialwerte von etwa $\varepsilon_h = -0{,}85$ V. Das Potential verschiebt sich aber infolge der Zersetzung rasch nach edleren Werten. Es wird berechnet, daß das Gleichgewichtspotential für Lösungen mit den gleichen Konzentrationen an 1- und 2 wertigem Kobalt bei etwa $\varepsilon_h = -0{,}89$ V liegen dürfte, während das Wasserstoffpotential unter den Versuchsbedingungen $\varepsilon_h = -0{,}803$ V beträgt (vgl. auch S. 157).

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Co^{I} gelingt durch Zugabe von Ferricyanid und Titration des entstandenen Ferrocyanides mit Permanganat. Das Co^{I}-cyanid wird in Co^{III}-cyanid übergeführt, verbraucht also doppelt so viel Permanganat als eine $Co^{II}Cy_6''''$-Lösung vom gleichen Co-Gehalt.

Die Herstellung des Kaliumkobalt(1)-cyanides im festen Zustande ist bisher nicht gelungen.

Über weitere Verbindungen, die sich möglicherweise von Co^{I} ableiten, s. S. 401.

Verbindungen des zweiwertigen Kobalts

Kobaltoverbindungen

Allgemeine Übersicht

Darstellung

Bei der technischen Verarbeitung der Co-Erze erhält man als erstes einigermaßen reines Kobaltpräparat ein (wasserhaltiges) schwarzes Oxyd, das auch technisch zu Metall verarbeitet wird. Metall und Oxyd sind demnach die Ausgangsmaterialien für Kobaltoverbindungen; ihre Darstellung bietet insofern keine Schwierigkeiten, als Co^{II} gegenüber Co^{III} (soweit es sich um einfache Salze handelt) weitaus beständiger ist, so daß — anders als bei Eisen — keine Maßregeln zur Vermeidung der höheren Oxydationsstufe zu treffen sind. Viele Kobaltoverbindungen, z. T. auch (praktisch) nickelfreie Produkte, sind im Handel erhältlich. Für die Herstellung weniger leicht zugänglicher Kobaltsalze geht man zweckmäßig vom Carbonat oder Oxyd aus.

Aus dem Metall gewinnt man Co^{II}-Verbindungen auf trockenem Wege (z. B. durch Einwirkung von Halogen oder Halogenwasserstoffen) oder auf nassem Wege durch Auflösen in Säuren, wobei auch oxydierende Säuren nur die Co^{II}-Verbindungen liefern.

Aus Co^{III}-Verbindungen erhält man Co^{II}-Salze durch Reduktion, die meist freiwillig vor sich geht, z. B. bei Erhitzen oder bei Einwirkung starker Säuren. Die Überführung von Co^{III} in Co^{II}-Verbindungen ist nicht so bedeutungslos, wie es den Anschein hat, da einige Verfahren, die zur Entfernung von Ni aus Co-Präparaten benutzt werden, über Co^{III}-Salze führen (vgl. „Reindarstellung" S. 86).

Literatur S. 508.

Eigenschaften

Feste Kobaltoverbindungen

Kristallform: Die Kobaltsalze sind meist isomorph mit den Nickelsalzen und den Salzen anderer zweiwertiger Metalle wie Fe, Zn, Cd, Mg, Cu. Über den Einfluß eines starken Magnetfeldes auf die Kristallisation der Kobalt-, Nickel- und Eisensalze vgl. Roasio[1142]).

Farbe: Für die Kobaltosalze sind insbesondere zwei Farben, rot und blau, charakteristisch. Daneben treten grüne, violette, mitunter auch andere Färbungen auf.

Rot gefärbt sind hauptsächlich die höheren Hydrate und Ammine der Kobaltosalze, aber auch gewisse wasserfreie Salze, wie Fluorid, Sulfat, Nitrat und manche Glühprodukte wie das Kobaltmagnesiumrot (S. 323).

Blau gefärbt sind die meisten wasserarmen und wasserfreien Kobaltosalze, wie Chlorid, Jodat, Phosphat, Arseniat, Aluminat, Silikat. Auch die keramischen Produkte werden durch Kobalt meist blau gefärbt (Smalte), es gelingt aber auch, violette oder grüne Farbtöne zu erzeugen (vgl. z. B. Brémond[1143])). Die niederen Kobaltoammine sind ebenfalls blau oder violett.

Ausgesprochen grüne Farbe besitzen u. a. das wasserfreie Kobaltobromid, sowie das Glühprodukt von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd (Rinmansgrün, S. 324); das wasserfreie Kobaltjodid ist gelb oder schwarz, das Rhodanid gelbbraun gefärbt usw. Vgl. hierzu auch den Abschnitt über Konstitution der Kobaltosalzlösungen S. 219.

Absorptionsspektrum: Nach Hill und Howell[1191]) geben Kobaltmagnesiumrot und die beim Glühen von Kobaltsilikat mit Magnesiumsilikat entstehende rote Masse ein ähnliches Absorptionsspektrum im sichtbaren Licht wie die roten wäßrigen Lösungen der Kobaltsalze (vgl. S. 207). Die blauen Kobaltverbindungen (Silikat, Stannat, Aluminat, aber auch das sog. Rinmansgrün (vgl. S. 324)) weisen nach denselben Autoren eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei etwa 5800—6200 Å auf. Eingehende Untersuchungen der Absorptionsverhältnisse in Kobaltgläsern verschiedener Zusammensetzung hat Brode[1957]) ausgeführt. Einzelne Angaben vgl. auch bei Schwezow, Tanchilewitsch[1968]).

Im Ultrarot zeigt blaues Kobaltglas eine von der blauen Lösung von $CoCl_2$ in HCl etwas abweichende Absorptionskurve (vgl. S. 212).

Kimura und Takewaki[1467]) untersuchten die Ultraviolettabsorption folgender fester Kobaltverbindungen: $CoCl_2$, CoO, CoS, $Co(OH)_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CoCO_3$, $CoSiO_4$, $Co_3(PO_4)_2$, $CoCrO_4$ und CoF_2. Die meisten Verbindungen sind für das Ultraviolett undurchlässig, nur Kobaltnitrat läßt Licht bis etwa 320 mμ herunter durch. Licht von kürzerer Wellenlänge wird absorbiert. Viele andere Metallnitrate zeigen die gleichen Absorptionsverhältnisse.

Ältere Angaben über die Lichtabsorption der Kobaltverbindungen sind in Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 3, S. 409 ff., enthalten, siehe ferner Lichtabsorption der Kobaltsalzlösungen S. 207 ff.

Über die Absorptionskanten zahlreicher Kobaltverbindungen im Gebiet der Röntgen-K-Strahlung vgl. de Boer[1394]) und S. 220, sowie Kobaltatom, S. 45.

Magnetismus: Zusammenstellung und theoretische Auswertung der vorhandenen Messungen findet man bei „Kobaltatom“, S. 60. Die Einzelergebnisse sind bei den betreffenden Verbindungen mitgeteilt.

Löslichkeitsverhältnisse: Die meisten Kobaltosalze sind in Wasser löslich. Unlöslich sind unter anderen Sulfid, Karbonat, Phosphat, Arseniat. Mit Ausnahme des Sulfides lösen sich alle Kobaltosalze in starken Mineralsäuren, das Sulfid löst sich nur in oxydierenden Agenzien wie Bromsalzsäure, Königswasser u. dgl.

Kobaltosalzlösungen

Farbe und ***Lichtabsorption*** werden später (S. 206) in einem besonderen Abschnitt im Zusammenhang mit der Konstitution der Kobaltosalzlösungen behandelt.

Magnetismus des Co¨-Ions: Eine Zusammenstellung der wichtigsten Suszeptibilitätsmessungen an Kobaltosalzen findet man in Tab. 17, S. 64. Dort ist auch die Frage nach der Anwendbarkeit des Curie-Weissschen Gesetzes und nach der Konstanz der Magnetonenzahl behandelt. Es bleibt noch zu erörtern die Abhängigkeit der Suszeptibilität (χ) des gelösten Salzes von der *Konzentration.*

Während Jäger, Meyer[473]), Oxley[840]), Brant[1064]), Foëx[1065]), Falckenberg, Oppermann[1050]) u. a. fanden, daß die magnetische Suszeptibilität des gelösten Kobaltsalzes unabhängig von der Verdünnung ist, gilt dies nach Trümpler[980]), Chatillon[1469]) nur in gewissen Fällen, in anderen nimmt die Suszeptibilität dagegen, wie schon Cabrera u. Mitarb.[960]) festgestellt hatten, mit sinkender Konzentration zunächst langsam zu, dann rasch ab. In Fig. 56 ist dieser Konzentrationseinfluß an dem Beispiel des Kobaltsulfates veranschaulicht. Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität beobachteten Vaillant[638]), Philipp[909]) und Quartaroli[996]).

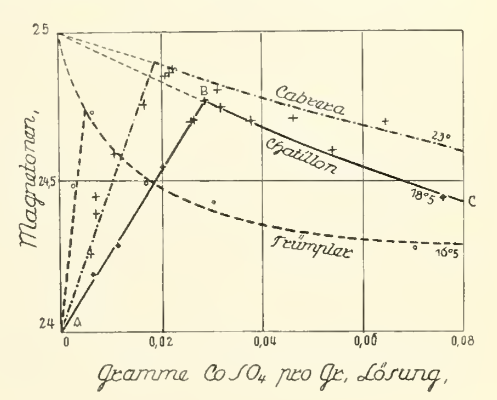


Fig. 56. Einfluß der Konzentration auf den Magnetismus der Kobaltsulfatlösungen.

Im Sinne der Weissschen Schule wurden diese Erscheinungen dahin gedeutet, daß Co¨ in verschiedenen magnetischen Zuständen auftreten kann. Die Ursache dafür, daß bei stofflich übereinstimmenden Lösungen die χ_M-Werte bald abhängig bald unabhängig von der Konzentration gefunden wurden, sahen Trümpler[980]), Cabrera und Chatillon[1469]) darin, daß die kalt bereiteten Lösungen konstante, die heiß bereiteten veränderliche χ-Werte geben. Nach Lallemand[1770]) liegen die Verhältnisse allerdings anders. Werden die Salzkristalle zunächst zu einer konzentrierten Lösung gelöst und wird diese erst nachträglich verdünnt, so zeigt die Lösung das in Fig. 56 gekennzeichnete Verhalten. Läßt man die Kristalle dagegen nicht mit der konzentrierten Lösung in Berührung, so erweist sich ihre Suszeptibilität als unabhängig von der Verdünnung. Ähnliches stellte auch Fahlenbrach[1911]) fest. Weitere Versuche, die Abhängigkeit der Magnetismuswerte von der Vorbehandlung, der Verdünnung und Temperatur zu deuten, findet man bei Fahlenbrach[1911, 1956]), Gorter[1857d, 1936]), Foëx[1932]), Bhatnagar, Kapur[1938]).

Die blauen Lösungen von $CoCl_2$ in organischen Lösungsmitteln oder in überschüssiger Salzsäure zeigen ein abweichendes Verhalten von den wäßrigen Lösungen. Die Zahl der Magnetonen ändert sich hier zwischen 22 und 25 (Chatillon[1469]), vgl. auch Quartaroli[910]), Oxley[840]), Foëx[1236]), Bhatnagar, Kapur[1938]), Fahlenbrach[1911]), Mercier[1963]) und „Co-Atom“, S. 65.

Die magnet. Suszeptibilität der Kobaltsalzlösungen wird nach Bose, Raha[1848]) beim Bestrahlen mit Licht vermindert. Untersuchungen über das atomare magnet. Moment des Kobalts, die Magnetonenzahl usw. haben auch

Literatur S. 508.

Weiss[1194, 1398, 1748]), Carrelli[1294]), Gorter[1771, 1857d, 1936]), Van Vleck[1928]), Stoner[1929]), Mercier[1963]) ausgeführt, weitere Angaben bei den Einzelsalzen.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene. Die Größe der magnetischen Drehung wird angegeben durch die „Verdetsche Konstante" ω, das ist die Drehung in Winkelminuten einer 1 cm dicken Schicht im Feld von 1 Oe, wenn Lichtstrahl und Kraftlinien parallel sind.

Kobaltsalzlösungen zeigen wegen ihrer Absorptionsbanden „anormale" magnetische Drehungsdispersion.

Ältere Messungen (D-Linie) liegen vor von Wachsmuth[381a]); Elias[818]) hat eine Kurve für salzsaure $CoCl_2$-Lösungen mitgeteilt. Im ultraroten Teil des Spektrums sind Beobachtungen von Ingersoll[1102]) vorhanden (Tab. 71), während Roberts, Smith, Richardson[1091b]) und Roberts[1212]) ,[1749]) hauptsächlich das ultraviolette Gebiet untersucht haben (Tab. 73). Zahlreiche Messungen im sichtbaren Teil des Spektrums sind von Miescher[1696]) ausgeführt worden (Tab. 72).

Es war nicht möglich, mehrere Messungen für denselben Stoff nebeneinanderzustellen, weil die Wellenlängen und Konzentrationen bei verschiedenen Autoren nicht übereinstimmen. Im allgemeinen scheinen aber die Werte im Einklang miteinander zu stehen. Die mitgeteilten Verdetschen Konstanten der Lösungen setzen sich, da magnetische Drehung bei allen Stoffen auftritt, aus den Beiträgen zusammen, die das gelöste Salz und das Lösungswasser liefern. Man erkennt an den Zahlen, daß je nach dem gelösten Salz und dem Wellenlängengebiet, die Co-Salze bald eine Erhöhung bald eine Erniedrigung der ω-Werte (für Wasser) hervorrufen. Um die Wirkung der gelösten Stoffe besser hervortreten zu lassen, hat Miescher unter der Annahme, daß die Verdetsche Konstante der Lösungen sich additiv aus den entsprechenden Konstanten der Lösungsbestandteile berechnen läßt (was auch sonst vielfach zutrifft), die molare magnetische Drehung der Kobaltsalze Ω_2 berechnet. Ist für ein bestimmtes λ die Verdetsche Konstante des Wassers (Dichte $= s_1$) $= \omega_1$, die der Lösung ω_2, sind in der Lösung q_1 g H_2O und q_2 g Co-Salz (Molargewicht M_2) im ccm enthalten, so ergibt sich

$$\Omega_2 = \frac{M_2}{q_2}\left(\omega - \frac{q_1}{s_1}\omega_1\right)$$

(Molare Drehung des gelösten Stoffes).*)

Tabelle 71

Verdet-Konstanten ω (23°) von Kobaltsalzlösungen im Ultrarot (Nach Ingersoll[1102]).)

λmμ	Verdet-Konstanten $\omega \cdot 10^4$ für				
	Wasser	$CoCl_2$ d = 1,296*)	$CoSO_4$ d = 1,322*)	$Co(NH_4)_2(SO_4)_2$ d = 1,106	$Co(NO_3)_2$ d = 1,308**)
600	126	—	—	126	99
800	70	96	65	71	60
1000	44	66	46	49	43
1250	29	—	—	35	29

*) Die zugehörigen Prozentgehalte sind aus den Dichtetabellen zu entnehmen.
**) Lösung enthält 29,2% $Co(NO_3)_2$).

*) Nicht zu verwechseln mit der sonst benutzten „molekularen" magnetischen Drehung $\Omega_2/\omega_0 M_0$, in der Verdet-Konstante des Wassers von 4°, ω_0 und Molekulargewicht des Wassers vorkommen.

Literatur S. 508.

Tabelle 72

Verdet-Konstanten ω (~20°) von Kobaltsalzlösungen im sichtbaren Spektrum. (Nach Miescher[1696].)
(Die angegebenen Dichten der Lösungen (d) gelten für 20°/4°.)

λmμ	Wasser	Verdet-Konstanten, ω · 10⁴, für: Kobaltchlorid, $CoCl_2$ 5,24% d = 1,0469	7,72% d = 1,0712	21,3% d = 1,2163	Kobaltsulfat, $CoSO_4$ 5,5% d = 1,0545	13% d = 1,1390	23,4% d = 1,2720	Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$ 6,07% d = 1,0494	14,4% d = 1,1265	39,3% d = 1,4221
653,0	105,8	109,6	111,8	129,6	105,2	103,4	100,1	103,0	99,1	80,7
632,0	113,3	117,5	120,3	140,9	111,8	111,4	107,8	110,4	106,6	88,4
612,0	120,9	126,2	129,4	155,0	120,1	120,5	117,3	118,5	115,3	97,9
592,0	129,8	136,5	140,3	172,8	129,8	130,2	129,4	127,6	125,2	110,4
571,5	139,4	148,6	153,8	195,4	141,1	143,3	146,2	138,5	137,9	129,8
551,5	151,0	161,3	167,5		153,2	157,7	162,1	150,4	151,2	
531,0	163,7	172,8	177,6		164,1	164,7		161,1		
510,5	178,1	180,7			172,0			170,2		
490,5	194,2	191,0			183,5			179,9		
470,5	213,3	207,5			198,9			195,6		
450,5	234,9	231,3			221,4			219,2		

Tabelle 73

Verdet-Konstanten ω (18—19°) von Kobaltsalzlösungen im ultravioletten und sichtbaren Spektrum. (Nach Roberts, Smith, Richardson[1091b], Roberts[1212]) und Roberts, Weale[1749].) (Dichten (d) der Lösungen bei 20°/4°; Konz. in Gew.-%; Vergleichswerte von ω für Wasser unter $CoSO_4$.)

Kobaltchlorid: Von Roberts u. M.[1091b]) ist eine Kurve mitgeteilt; Angaben über alkoholische $CoCl_2$-Lösungen bei Roberts[1212]).

Kobaltbromid, $CoBr_2$ (0,91%; d = 1,100)[1212]).

λ(mμ) =	589,3	578	546,1	426,4	408,2	392,2	378	365,1	353,5
ω · 10⁴ =	151	158	181	289	322	356	390	426	467

Kobaltchlorat, $Co(ClO_3)_2$ (Lsg. A (d = 1,070) enthält 2,05%; Lsg. B (d = 1,355) enthält 9,24%)[1212]).

	λ(mμ) =	578	546,1	435,8	404,6	380	371,4	366,4	359,2	350	334,2
Lsg. A.	ω · 10⁴ =	140	159	242	288	336	—	368	—	410	462
Lsg. B.	ω · 10⁴ =	143	—	—	231	—	295	307	325	—	391

Kobaltsulfat, $CoSO_4$ (Lsg. A: 4,33%, d = 1,0425; Lsg. C: 10,23%, d = 1,1066; Lsg. E: 22,26%, d = 1,2553)[1749]).

	λ(mμ) =	690,8	670,8	610,4	589,3	578,0	546,1	491,6	
Wasser.	ω · 10⁴ =	—	99,8	121,8	130,9	135,5	153,4	193,4	Sichtbares Gebiet
Lsg. A.	ω · 10⁴ =	95,5	98,3	121,3	131,3	136,0	154,9	183,0	
Lsg. C.	ω · 10⁴ =	96,1	98,9	120,6	129,8	137,2	157,8	—	
Lsg. E.	ω · 10⁴ =	—	97,9	116,5	131,2	139,6	abs.		

	λ(mμ) =	435,8	404,7	366,5	334,1	313,1	280,5	265,5	253,7	248,2	
Wasser.	ω · 10⁴ =	252	301	382	477	565	756	890	1017	1086	Ultraviolettes Gebiet
Lsg. A.	ω · 10⁴ =	245	292	372	464	548	739	869	996	1061	
Lsg. C.	ω · 10⁴ =	229	275	352	444	525	710	836	960	1029	
Lsg. E.	ω · 10⁴ =	abs.	231	303	388	461	637	757	876	935	

Kobalt-Ammoniumsulfat, $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$ (Lsg (d = 1,050) enthält 1,62%)[1212]).

λ(mμ) =	578	546,1	527	495,8	447,2	408,2	392,2	378
ω · 10⁴ =	136	156	169	184	230	288	317	347

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$ (Lsg. (d = 1,078) enthält 1,86%)[1212]).

λ(mμ) =	589,3	420,0	400,0	380,0	360,0	350,0
ω · 10⁴ =	128	242	278	317	364	394

Literatur S. 508.

Während für $Co(NO_3)_2$ und $CoSO_4$ die Mischungsregel gilt, wächst Ω_2 für $CoCl_2$ mit der Konzentration. Für die beiden ersten Salze liegen die Ω-Werte nahe beieinander, so daß in Fig. 57 nur eine Kurve gezeichnet wurde; sie weichen aber erheblich von denen für $CoCl_2$ ab.

In die Fig. 57 sind auch die Extinktionskoeffizienten für ~ 0,3 molare Lösungen von $CoSO_4$ und $CoCl_2$ aufgenommen; man erkennt, daß das Maximum der Absorption mit dem Wendepunkt der Ω-Kurven zusammenfällt; der Verlauf der Ω-Kurven entspricht der Theorie der paramagnetischen Drehung, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

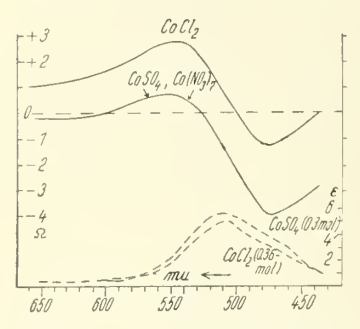


Fig. 57. —— molare magnetische Drehung von $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$ und $CoCl_2$;
--- Lichtabsorption von 0,3 molaren $CoSO_4$- und $CoCl_2$-Lösungen.

Die ***Überführungszahl n*** des $Co^{\cdot\cdot}$-Ions sinkt, wie die folgenden Zahlen zeigen, mit steigender Konzentration der Salzlösung und mit zunehmender Temperatur.

So fand Kotschubej[908]) an $CoCl_2$-Lösungen bei Erhöhung der Konzentration von 6 auf 15% Sinken der n-Werte von 0,36 auf 0,31.

Bein[490]) gibt folgende Zahlen für $CoCl_2$-Lösungen von den Temperaturen t° C und den Konzentrationen m (Mole pro Liter) an:

t =	18	26	97°
m =	0,05	2,8	2,8
n =	0,404	0,263	0,21

Denham[720]) ermittelte an wäßrigen $CoBr_2$-Lösungen bei 25°:

m =	0,090	0,459	1,345	2,448	3,106	4,731	5,554
n =	+ 0,409	0,413	0,340	0,322	0,215	0,005	— 0,444

Alkoholische $CoBr_2$-Lösungen ergeben nach Denham[720]):

m =	0,260	0,692	0,753
n =	+ 0,102	— 0,121	— 0,301

Cantelo, Payne[1891]) untersuchten $CoSO_4$-Lösungen bei 25° mit folgenden Ergebnissen:

Äquiv. $CoSO_4$/Liter =	0,233	0,753	1,444	1,860	2,833	3,994
n =	0,396	0,373	0,316	0,286	0,260	0,149

Sinken der Überführungszahl ist nur durch zunehmende Bildung von Komplexanionen, z. B. von $[Co(SO_4)_2]''$ in den Sulfatlösungen[1891]) zu erklären. Die Autokomplexbildung ist besonders stark in den von Denham untersuchten Kobaltbromidlösungen, in denen n bei genügend hoher Konzentration negativ wird, ein Zeichen, daß das Kobalt in diesen Lösungen vorwiegend zur Anode wandert.

Aus den Grenzleitfähigkeiten der Kobaltsalzlösnungen berechnet sich die Überführungszahl des Kobaltions bei der Konzentration 0 zu: n = 0,511 (aus Leitfähigkeitsmessungen an $CoCl_2$-Lösungen, Mazzetti[1193])), n = 0,419 (aus Leitfähigkeitsmessungen an $CoSO_4$-Lösungen, Cantelo[1704, 1891])).

Beweglichkeit u des $Co^{\cdot\cdot}$-Ions: Aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich die Beweglichkeit bei 25° nach Althammer[861]) zu $u_{25^0} = 51{,}0$, nach Sandonnini[786]) (vgl. S. 388) zu $u_{25^0} = 52$; Heydweiller[911]) berechnet aus seinen bei 18° ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen (vgl. S. 246, 282, 326, 370) $u_{18^0} = 43{,}0$, woraus sich unter Verwendung des von Kohlrausch angegebenen Temperaturkoeffizienten

für $t=25^0$ C $u_{25^0}=50,7$ ergibt. Zu wesentlich höheren u-Werten gelangt man nach Walden[1195]), wenn man der Berechnung die Mittelwerte der Leitfähigkeitsmessungen an $CoCl_2$-Lösungen von Franke, Althammer, Jones u. Mitarb., Rosenheim und Meyer (vgl. S. 246) zugrunde legt. Es ergibt sich $u_{25^0} = 55,0$.

Aus den Diffusionskonstanten von sehr verdünnten $CoCl_2$-Lösungen (S. 242) findet Rona[1033]) bei 18^0 $u_{18^0} = 47,7$, was, auf 25^0 umgerechnet, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Walden etwa $u_{25^0} = 55,4$ ergibt.

Die Beweglichkeit von $^1/_2\,Co^{\cdot\cdot}$ in Methylalkohol beträgt nach Walden[1034]) $u_{25^0} = 26,6$, in Äthylalkohol $u_{25^0} = 12,8$. Diese Zahlen sind aus den Leitfähigkeitswerten von $CoCl_2$ in den betreffenden Lösungsmitteln berechnet (vgl. S. 253ff.).

Aktivitätskoeffizient des $Co^{\cdot\cdot}$-Ions vgl. S. 247.

Ionenreaktionen: Die Verbindungen des zweiwertigen Kobalts zeigen in bezug auf Zusammensetzung und Löslichkeit große Ähnlichkeit mit den Verbindungen des Nickels. Einfache Fällungsreaktionen treten daher bei beiden Metallen meist unter angenähert denselben Bedingungen ein. Unterschiede bestehen naturgemäß in der Farbe der Niederschläge.

Mit *Alkalilauge* (OH'-Ion) entsteht in Kobaltsalzlösungen zunächst ein blauer Niederschlag, der beim Erwärmen oder bei Zugabe weiterer Lauge rot wird (vgl. S. 309). In konzentrierter Alkalilauge löst sich der Niederschlag mit blauer Farbe (vgl. S. 313). Durch Tartrat, Citrat oder Salze anderer Oxysäuren, ebenso durch Polyalkohole (Glycerin usw.), außerdem durch Brenzkatechin und andere Phenole wird die Fällung des Kobalts mit Alkalilauge beeinträchtigt oder verhindert. Untersuchungen über die Fällbarkeit von Zucker und Polyalkoholen durch $Co(OH)_2$ in alkalischem Milieu vgl. Fleury, Courtois[1888]).

Ammoniak gibt zunächst blaues basisches Salz, das sich im Überschuß des Fällungsmittels mit bräunlichgelber Farbe löst.

Alkalikarbonat liefert einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz, Ammoniumkarbonat verhält sich ähnlich, doch löst sich der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht auf. *Bariumkarbonat* ist bei Zimmertemperatur zunächst ohne Einwirkung, beim Stehen an der Luft tritt aber allmählich Abscheidung von $Co(OH)_3$ ein, ebenso wirkt das Reagens bei höherer Temperatur fällend.

Alkalihypophosphit reduziert zu Metall und Metallphosphiden, die Umsetzung wird durch Palladium katalytisch beschleunigt (Paal, Friederici[1792]), Scholder, Heckel[1847]), Scholder, Haken[1830]), Näheres S. 561).

Alkaliphosphat scheidet blaurotes $Co_3(PO_4)_2$ ab.

Mit *Schwefelwasserstoff* wird Kobalt nur aus alkalischen, neutralen oder höchstens schwach essigsauren, mit Alkaliacetat versetzten Lösungen als schwarzes Sulfid gefällt. In mineralsauren Lösungen tritt keine Fällung ein. Das einmal gefällte Sulfid ist jedoch in Salzsäure nicht mehr löslich (vgl. S. 187 u. 574). Das Sulfid fällt auch quantitativ beim Erhitzen von Kobaltsalzlösung mit $Na_2S_2O_3$ im zugeschmolzenen Rohr auf 120^0[149, 564]).

Weitere Reaktionen vgl. S. 186.

Oxydation von Co^{II} zu Co^{III}: Die binären Kobaltosalze lassen sich nur in Ausnahmefällen zu Kobaltiverbindungen oxydieren (vgl. S. 441).

Sehr leicht vollzieht sich dagegen die Oxydation des zweiwertigen Kobalts, wenn es als Kobaltohydroxyd oder als Komplexion zugegen ist.

Literatur S. 508.

Kobaltohydroxyd und die Kobaltokomplexe, die in den Lösungen der Kobaltosalze in überschüssigem Ammoniak, Alkalibikarbonat, Tartrat, Oxalat usw. vorhanden sind, werden durch Halogene, Wasserstoffsuperoxyd, Perborat, allmählich sogar durch den Luftsauerstoff in die entsprechenden Kobaltiverbindungen übergeführt.

Die braune Lösung des komplexen Kobaltocyanides, $CoCy_6''''$, wandelt sich auch ohne Zugabe eines besonderen Oxydationsmittels und in Abwesenheit von Luftsauerstoff durch Umsetzung mit dem Lösungswasser in hellgelbes Kobalticyanid, $CoCy_6'''$, um nach der Gleichung: $2\,CoCy_6'''' + 2\,H_2O = 2\,CoCy_6''' + H_2 + 2\,OH'$ (vgl. S. 296).

In manchen Fällen entstehen aus Kobaltosalzlösungen bei doppelten Umsetzungen unmittelbar Kobaltisalze, weil die entsprechende Kobaltoverbindungen entweder sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig sind. So scheidet eine essigsaure Kobaltosalzlösung auf Zusatz von Kaliumnitrit (das oxydierend und fällend wirkt) sofort gelbes Kaliumkobaltinitrit ab (vgl. S. 483); mit Nitrosonaphtholen und einigen anderen organischen Verbindungen bilden sich rote Niederschläge innerkomplexer Kobaltisalze (wegen der Konstitution dieser Verbindungen vgl. z. B. Feigl[1751])).

Von den vorgenannten Umsetzungen macht man in der analytischen Chemie zum Nachweis, zur Bestimmung und Trennung des Kobalts ausgedehnten Gebrauch (vgl. S. 186).

Einige genauer untersuchte Oxydationsreaktionen. Oxydation von $[Co(CN)_6]''''$. Qualitative Angaben über die Umwandlung von $[Co(CN)_6]'''' \rightarrow [Co(CN)_6]'''$ s. S. 296.

Moore[401]) stellte fest, daß eine Kaliumkobaltocyanidlösung beim Schütteln mit Sauerstoff auf je 2 Atome Kobalt in Gegenwart von Säure mehr als 1 Atom O, in Gegenwart von Alkali bis zu einem Mol Sauerstoff aufnimmt, also doppelt so viel als zur Überführung des Co^{II} in Co^{III} erforderlich wäre. Nach Manchot, Herzog[523a]), Wieland und Franke[1564]) ist in der Lösung nach der Absorption Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar, und zwar soviel, wie der ganzen aufgenommenen Sauerstoffmenge entspricht. Die Autoren schließen, daß der gesamte Oxydationsvorgang durch folgende zwei Gleichungen darzustellen sei:

$$2\,[Co(CN)_6]'''' + 2\,H_2O = 2\,[Co(CN)_6]''' + 2\,H + 2\,OH'$$
$$2\,H + O_2 = H_2O_2.$$

Der absorbierte Sauerstoff hat also mit der Oxydation des Kobalts direkt nichts zu tun, er führt nur den bei der ersten Reaktion entstehenden atomaren Wasserstoff in Wasserstoffsuperoxyd über, wirkt also dehydrierend. Der Oxydationsvorgang des Kobaltocyanides folgt nach Manchot und Herzog[523b]) den Gesetzen der monomolekularen Reaktionen, was mit dem vorstehenden Schema in Einklang steht.

Leitet man die Oxydation des Kobaltocyanidions langsam, so wird weniger Wasserstoffsuperoxyd und eine geringere Absorption von Sauerstoff gefunden. Dies trifft z. B. zu, wenn man die Kobaltocyanidlösung statt mit reinem Sauerstoff mit Luft oder mit einem noch O_2-ärmeren Gemisch von O_2 und N_2 schüttelt. Das Wasserstoffsuperoxyd hat dann Gelegenheit, einen Teil der Kobaltoxydation zu übernehmen. In reinem Sauerstoff kommt die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes deswegen nicht zur Geltung, weil nach kinetischen Versuchen von Wieland und Franke Sauerstoff 5mal rascher oxydiert als Wasserstoffsuperoxyd.

Statt durch Sauerstoff kann die Oxydation des Kobaltocyanides durch andere dehydrierend wirkende Stoffe, z. B. durch Chinon oder Methylenblau bewirkt werden, von denen dieses fast augenblicklich in der theoretischen Menge entfärbt wird (Wieland, Franke[1564]).

Die Oxydation mancher organischer Kobaltokomplexe durch gasförmigen Sauerstoff vollzieht sich ähnlich wie die des Kobaltocyanidkomplexes, in gewissen Fällen wird das Reaktionsbild allerdings durch Nebenreaktionen verändert. Wie in der Cyanidlösung werden für je zwei Atome Kobalt zwei Atome Sauerstoff aufgenommen, wenn man eine Kobaltosalzlösung mit überschüssigem Glycerin oder Alkalilaktat versetzt, alkalisch macht und mit Luft schüttelt. Im Falle des Glycerins muß man einen großen Überschuß an Alkali anwenden, während bei Laktat der Zusatz von so wenig Lauge genügt, daß der Neutralpunkt gerade überschritten wird (Job[687]), Colin, Sénéchal[878]), Colin, Liévin[1015])). Die Oxydation des Kobalts in der alkalischen Glycerinlösung erfolgt monomolekular, Colin und Sénéchal[878]) nehmen deshalb einen ähnlichen Reaktionsmechanismus an, wie er oben für die Kobaltocyanidoxydation angegeben wurde, nämlich:

$$CoO + H_2O = CoOOH + H$$
$$2\,H + O_2 = H_2O_2,$$

während Job[687]) es für wahrscheinlicher hält, daß sich primär durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das Kobaltosalz ein Kobaltperoxyd bilde.

Versetzt man eine Kobaltosalzlösung mit Tartrat (Job[687])), Malat, Mannit, Erythrit, Glucose (Colin u. Mitarbb.[878, 1015])) und der zur stabilen Komplexbildung notwendigen Menge Alkalilauge, so wird beim Schütteln der rotvioletten Lösungen mit Luft unter Grünfärbung eine unbegrenzte Menge Sauerstoff aufgenommen. Dies rührt daher, daß das jeweilig oxydierte Kobalt durch den organischen Rest immer wieder zu Co^{II} reduziert wird, das dann durch neuen Sauerstoff wieder oxydiert wird usw. Im ganzen läuft der Vorgang also auf eine durch das Kobaltsalz aktivierte Sauerstoffübertragung auf die organische Substanz hinaus. Die einzelnen oben angeführten organischen Stoffe unterscheiden sich durch die Leichtigkeit, mit der sie oxydiert werden. Am leichtesten oxydierbar ist Glukose, die in alkalischer Lösung auch schon in Abwesenheit von Kobaltsalz durch gasförmigen Sauerstoff langsam oxydiert wird. Hier genügt etwa 0,01 Milliatom (0,0006 g Co), um eine deutliche Beschleunigung der Oxydation hervorzurufen (Colin, Liévin[1015])). Der Vorgang gleicht nun völlig einer Katalyse und besitzt unter den S. 190ff. angeführten Reaktionen zahlreiche Analoga. Die Oxydationsgeschwindigkeit der organischen Stoffe durch Sauerstoff in Anwesenheit von Kobalt hängt von der Alkalität der Lösungen ab. Mit steigender Alkalikonzentration steigt die Geschwindigkeit bis zu einem Maximum, um dann wieder abzufallen (Colin, Sénéchal[878])).

Bernard und Job[1691]) untersuchten den Verlauf der Oxydation bikarbonathaltiger Kobaltsalzlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd oder Brom spektrophotometrisch. Es ergab sich, daß ein Maximum der Lichtabsorption eintritt, wenn in Anwesenheit eines Bikarbonatüberschusses auf 1 Atom Co 1 Mol H_2O_2 oder 1 Mol Br_2 in die Lösung eingebracht wird, also auch wieder, wenn doppelt soviel Oxydationsmittel verbraucht worden ist, als zur Bildung von Kobaltisalz erforderlich ist. Die Autoren nehmen die intermediäre Bildung eines Persalzes an entsprechend den Reaktionsgleichungen: $CoO + H_2O_2 = CoO_2 + H_2O$ bzw. $CoO + Br_2 + H_2O = CoO_2 + 2\,HBr$.

Über die *Anwendung*, die *katalytische Wirkung* und das *physiologische Verhalten* der Kobaltoverbindungen vgl. S. 190, 195.

Literatur S. 508.

Beziehungen von Farbe (Lichtabsorption) und anderen physikalischen Eigenschaften zur Konstitution fester und gelöster Kobaltosalze.

Farbe. Die verdünnten wäßrigen Lösungen der einfachen anorganischen Kobaltosalze sind rot gefärbt. Ihre Farbe ist der Farbe der grünen Chromisalzlösungen (Himly[142]) und der Nickelsalzlösungen (Maumené[59]), Wagner[80]), Müller[78]), Dehms[143])) komplementär. Nach Wagner[80]) ist eine Lösung gleicher Gewichtsteile Kobalt- und Nickelnitrat in 20 Teilen Wasser farblos, nach Cl. Winkler[158]) erscheint das Lösungsgemisch dann ungefärbt, wenn auf 1 Gewichtsteil Co 3 Gewichtsteile Ni entfallen (vgl. auch Shibata, Inouye, Nakatsuka[1100])). Spektroskopische Untersuchungen an Lösungsgemischen von $CoCl_2$ und $NiCl_2$ haben auch Ruff, Hecht[812]) ausgeführt.

Die rote Farbe der anorganischen Kobaltsalzlösungen ist dem $[Co(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$-Ion eigentümlich (vgl. auch S. 219ff.), das wasserfreie $Co^{\cdot\cdot}$-Ion dürfte nach Poma[783]) in der Lösung von wasserfreiem $CoSO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure vorhanden sein. Diese Lösung ist schwach rötlich gefärbt von derselben Farbe, die das feste wasserfreie Kobaltsulfat besitzt.

Die wäßrigen Lösungen der organischen Kobaltsalze sind purpurstichig und bei gleicher Konzentration meist tiefer gefärbt als die anorganischen Lösungen. Ihre Farbe ist von der Verdünnung abhängig. Nach Pickering[941]) besitzt eine 0,6% Co enthaltende Lösung von Kobaltacetat eine etwa 1,25mal intensivere Farbe als eine $CoCl_2$-Lösung vom gleichen Co-Gehalt. Die Färbungen der beiden Lösungen werden aber gleich, wenn die Konzentrationen auf 0,002% herabgesetzt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Kobaltcitratlösungen usw.

Die rote Farbe der wäßrigen Kobaltsalzlösungen, besonders jene der Kobalthaloide (Chlorid, Bromid, Rhodanid) schlägt in sehr auffallender Weise über violett nach blau um, wenn man die Konzentration oder Temperatur erhöht, ferner wenn Salzsäure, gewisse Metallsalze oder organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone zugefügt werden.

Besonders charakteristisch ist der Farbenumschlag der Salzlösungen auf Zusatz von Salzsäure, der schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat (vgl. z. B. Babo[99]), Gladstone[109])). Selbst eine sehr verdünnte, praktisch farblose Kobaltsalzlösung wird beim Hinzufügen eines Überschusses an Salzsäure intensiv blau. Die Reaktion gestattet, sehr kleine Mengen Kobalt sicher nachzuweisen und kolorimetrisch zu bestimmen (vgl. S. 187, 189). Zum Hervorrufen der blauen Farbe ist eine gewisse HCl-Konzentration notwendig. Nach Auger und Odinot[1188]) ist eine Kobaltsalzlösung, die auf 5,5 Teile Wasser 4,5 Teile Salzsäure (40%ig) enthält, noch rot gefärbt. Bei einem Verhältnis von Wasser zu Salzsäure = 4:6 ist die Lösung bereits blau. Die Intensität der Blaufärbung nimmt mit der HCl-Konzentration zu und zwar beim Übergang zu einer konzentriert salzsauren Lösung um etwa 100%. Nach Yajnik und Uberoy[1192]) hat die Farbtiefe bei einem Verhältnis $CoCl_2$: HCl = 1:2 ein Maximum. Die Farbe der salzsauren Kobaltlösungen hängt auch von der Temperatur ab. Eine Lösung, die 1 Mol $CoCl_2$ und 1 Mol HCl im Liter enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur rot, sie wird aber bei 31,5° blau. Kühlt man die blaue Lösung, so erscheint die Rotfärbung bei 28,0° wieder (Yajnik, Uberoy[1192])).

Von Metallsalzen verursachen gewisse Chloride einen ähnlichen Farbenumschlag der Kobaltsalzlösungen wie die Salzsäure, und zwar gehören hierher LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und andere. Die Wirkung steigt auch hier mit

der Konzentration und der Temperatur (vgl. u. a. Donnan, Bassett[569]). Nach Benrath[685]) sind äquivalente Mengen der Salze in gleicher Weise wirksam. So wird eine 5%ige $CoCl_2$-Lösung bei derselben Temperatur (92—94°) blau gefärbt durch 14,5 g LiCl, 20 g NaCl, 25,5 g KCl, 18,5 g NH_4Cl, 19 g $CaCl_2$, 27,3 g $SrCl_2$ oder 37,3 g $BaCl_2$. Erhöht man die Salzmenge um 5 g NaCl oder um äquivalente Beträge der anderen Salze, so erniedrigt sich die Umschlagstemperatur um 14°. Zum Vergleich sei angeführt, daß 12,5%ige Salzsäure den Farbenumschlag bei 75° hervorruft, HCl ist also wirksamer als die Metallsalze.

Die Chloride von Zn, Cd, Hg, Sb, Sn u. a. haben eine entgegengesetzte Wirkung wie die vorgenannten Metallsalze, das heißt, sie wandeln die blauen Kobaltlösungen in rote um. Dabei ist es gleichgültig, ob die blauen Lösungen durch Zufügen eines Salzes, Alkohols oder durch Erwärmen dargestellt worden sind (Donnan, Bassett[569]). Um die blauen alkoholischen Lösungen von $CoCl_2$ rot zu färben, ist ein Überschuß an $HgCl_2$ oder $ZnCl_2$ notwendig, bei den blauen alkoholischen Lösungen von $Co(CNS)_2$ genügt ein Zusatz von 1 Mol $HgCl_2$ auf 1 Mol Kobaltsalz (Hantzsch, Shibata[831]).

Kleine Mengen $CuCl_2$ oder $FeCl_3$ färben die blauen salzsauren oder alkoholischen Lösungen von $CoCl_2$ grün (Mischfarbe zwischen dem Blau der Kobaltlösung und dem Gelbbraun der Cu- oder Fe-Lösung). Die Reaktion ist sehr charakteristisch und empfindlich (Percival, Wardlaw[1515]).

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure, so tritt ein Farbenumschlag in Grün ein. Die Grünfärbung der Lösung in HBr ist weniger intensiv als die Blaufärbung der salzsauren Lösung. Dagegen ist die Absorption der grünen HBr-Lösung bei gleicher Kobaltmenge doppelt so stark wie die der blauen HCl-Lösung. Die grüne Lösung in Jodwasserstoffsäure ist unbeständig und scheidet leicht Jod ab. Dies kann durch Zusatz eines Tropfens Quecksilber verhindert werden (Denigès[1291]).

Flußsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure verursachen auch in konzentriertem Zustande keine wesentliche Farbenänderung der Kobaltsalzlösungen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird nur der rote Farbenton der $CoSO_4$-Lösung intensiver und geht etwas ins Rotviolette über (Ditz[544]), Denigès[1291]).

In organischen Lösungsmitteln lösen sich die Kobalthaloidsalze (Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid) je nach der Art des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur mit roter oder blauer (bei CoJ_2 grüner) Farbe. Rot gefärbt sind bei Raumtemperatur im allgemeinen die Lösungen in Methylalkohol, Glykol, Glycerin, Pyridin. Blau sind die Lösungen in den meisten anderen Lösungsmitteln. Jede rote Lösung wird durch Erhöhung der Temperatur oder Konzentration oder durch beides zugleich zunächst violett, dann blau. Umgekehrt werden die blauen Lösungen beim Verdünnen und Kühlen violett und schließlich rosa. Auch der Zusatz eines zweiten Lösungsmittels kann Farbenänderungen hervorrufen, so wird die rote Lösung von $CoCl_2$ in Methylalkohol auf Zusatz von Äther oder Chloroform blau. Ähnlich verhält sich die Lösung in Pyridin. Näheres hierüber ist bei den Einzelsalzen angegeben.

Absorptionsspektrum. Absorptionsmessungen an Kobaltsalzlösungen sind besonders mit Rücksicht auf die charakteristischen Farbenänderungen der Lösungen sehr häufig ausgeführt worden. Da die Einzelbesprechung aller Arbeiten viel zu weit führen würde, sollen die wichtigsten Ergebnisse an einigen ausgewählten Beispielen erörtert werden. Die älteren, meist qualitativen Angaben über die Absorptionsspektren, die überdies viele Widersprüche aufweisen, können

Literatur S. 508.

übergangen werden. Eine Zusammenstellung findet man in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3, S. 409 ff. (Leipzig 1905).

Rote Kobaltsalzlösungen. Als Beispiel sind in Fig. 58 die Absorptionsspektra einer Reihe von Kobaltsalzlösungen nach den Untersuchungen von Houstoun und Mitarb.[813, 875]) an etwa $^1/_3$ molaren Lösungen wiedergegeben. Gemessen wurde im sichtbaren Licht mit einem Spektrophotometer, im Ultraviolett mit einem photographischen Spektrophotometer, im Ultrarot mit einer linearen Thermosäule nach Rubens und einem Panzergalvanometer nach Du Bois-Rubens. Als Ordinaten sind in der Fig. die molekularen Extinktionskoeffizienten k eingezeichnet, die nach der Gleichung $k = \frac{1}{cs} \log \frac{I_0}{I}$ berechnet sind, worin I_0 die Intensität des Lichtes vor dem Durchgang durch eine s cm dicke Schicht der Lösung, I die Intensität nach dem Durchgang durch diese Schicht und c die Konzentration in g-Mol pro Liter bedeuten.

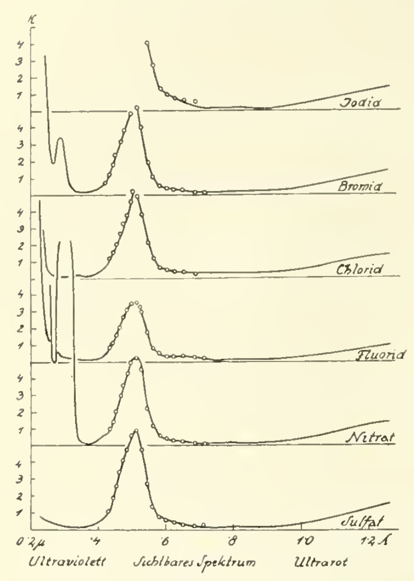


Fig. 58. Absorptionsspektren von Kobaltsalzlösungen nach Houstoun[813, 875]).

Sichtbares Spektrum: Man sieht, daß alle Lösungen das gleiche Absorptionsband zwischen etwa 0,4 und 0,6 μ, also im grünen Teil des sichtbaren Spektrums aufweisen. Das Maximum der Absorption liegt durchweg bei Wellenlängen von etwa 515—517 mμ.

Mit den Messungen von Houstoun stimmen die Beobachtungen anderer Autoren überein. So wird die Lage des Absorptionsmaximus der grünen Bande wie folgt angegeben:

Tabelle 74

Abs.-Max. bei	Untersucht wurden die Lösungen von	Autor
525 mμ	$CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$	Moore[655])
520 ,,	$CoCl_2$, $CoBr_2$, $Co(CNS)_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Co(C_2H_3O_2)_2$	Jones, Anderson[745])
510 ,,	$CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2	Kato[1686])
510 ,,	$CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$	Hill, Howell[1191])
526 ,,	$CoCl_2$ und $CoBr_2$ in Wasser, Methylalkohol, Glykol, Pyridin	Hantzsch, Schlegel[1347])

Die Intensität der grünen Absorptionsbande ist, wie sich aus Fig. 58 ergibt, nicht für alle Salze gleich, vielmehr nimmt die Intensität etwa in der Reihenfolge Fluorid, Bromid, Chlorid, Nitrat, Sulfat zu. Nach Jones und Anderson[745]) ist die Reihenfolge etwas von der Konzentration der Lösungen abhängig. Für 0,1—0,2-molare Lösungen fanden diese Autoren folgende Reihe zunehmender Intensität: Br′, Cl′, NO_3', SO_4'', CH_3COO', CNS′, für 2-molare Lösungen dagegen die Reihe: NO_3', Br′, Cl′, CNS′. Jones und Anderson nehmen an, daß die grüne

Literatur S. 508.

Bande dem Kobaltatom unabhängig von seiner Bindungsart und Hydratation zukomme.

Hantzsch und Schlegel[1347]), die außer wäßrigen Lösungen der Kobaltsalze auch organische rote Lösungen untersuchten (vgl. die Zusammenstellung in Tab. 74), stellten fest, daß sich die Intensität der grünen Absorptionsbande beim Übergang von der wäßrigen Lösung zu der Lösung in Methylalkohol und Glykol nur wenig ändert, die Pyridinlösungen absorbieren wesentlich stärker.

Über die Möglichkeit, die Kurve der grünen Absorptionsbande von Kobaltnitrat in zwei symmetrische, durch eine einfache Gleichung bestimmte Teile zu zerlegen, vgl. Merton[876]).

Weitere hierhergehörige Absorptionsmessungen im sichtbaren Licht liegen von Durrant[634]), Mellon, Martin[1389]), Jones u. Mitarbb.[686, 746]), Vaillant [597, 1562]), Schwezow, Tanchilewitsch[1968]), Kahanowicz, Orecchioni[1838]) vor, von den letzten wurde in verdünnten $CoSO_4$-Lösungen bei etwa 6200 Å ein „negativer Extinktionskoeffizient" beobachtet.

Im Ultrarot liegt ein Absorptionsband vor, dessen Maximum Houstoun u. Mitarb. nicht erreicht haben (vgl. Fig. 58). Nach Messungen von Dreisch[1390])

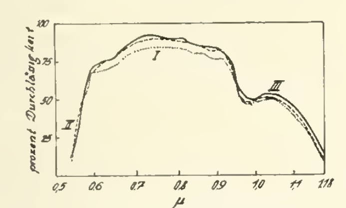


Fig. 59. Lichtdurchlässigkeitskurven von 0,347 n-Kobaltsalzlösungen nach Jones, Guy[877]). Trogdicke 10 mm.
—— $Co(NO_3)_2$, ····· $CoCl_2$, - - - $CoBr_2$.

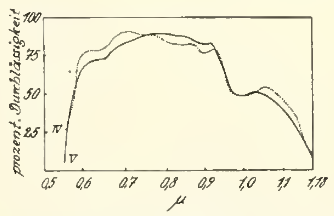


Fig. 60. Lichtdurchlässigkeitskurven von 0,347 n-Kobaltsalzlösungen nach Jones, Guy[877]). Trogdicke 10 mm.
····· $CoSO_4$, —— $Co(C_2H_3O_2)_2$.

(an Lösungen von $CoCl_2$) und Kato[1686]) (an $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2) liegt das Maximum bei 1,25 μ (vgl. auch Fig. 63, S. 212). Weitere Absorptionsmessungen im Ultrarot bei Coblentz[995]).

Messungen der proz. Lichtdurchlässigkeit (bezogen auf Wasser = 100%) führten Jones und Guy[877]) im Bereiche von Ultrarot bis Gelb an 0,347 n-Lösungen von $CoCl_2$, $CoBr_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$ und $Co(CH_3COO)_2$ durch. Die erhaltenen Kurven sind, wie Figg. 59, 60 zeigen, durchwegs sehr ähnlich. Man sieht, daß im Bereiche von etwa 7000—8000 Å ein Durchlässigkeitsmaximum besteht.

Im Ultraviolett bestehen, wie Fig. 58 zeigt, bedeutende Unterschiede in den Absorptionsverhältnissen der einzelnen Salze. Deutlich ausgeprägte Absorptionsbanden kommen hier hauptsächlich dem Bromid und dem Nitrat zu. Die Banden sind den betreffenden Anionen eigentümlich, denn andere Metallbromide und Nitrate besitzen die gleichen Absorptionsbanden. Über das Ultraviolettspektrum von $Co(NO_3)_2$-Lösung vgl. auch Schaefer[784]).

Für Kobaltsulfatlösungen stellten Lifschitz und Rosenbohm[1063]) Absorptionsbanden im Ultraviolett bei etwa 286 und 270 mμ fest.

Für eine 2-molare $CoCl_2$-Lösung liegt nach Koczkás[1687]) ein Durchlässigkeitsmaximum bei $\lambda = 3463$ Å. Die Lösung von Kobaltsulfat ist nach Lifschitz und Rosenbohm[1063]) zwischen etwa 400 und 345 mμ so stark durchlässig, daß sie als Ultraviolettfilter empfohlen werden kann.

Literatur S. 508.

Abweichende Lichtabsorption. Manche rote Kobaltsalzlösungen zeigen Absorptionsspektren, die im sichtbaren Licht und im Ultraviolett von den Absorptionsspektren der normalen Kobaltsalze abweichen. Dies gilt z. B. für die Lösungen von Kobaltsulfat in starker Schwefelsäure, von Kobaltnitrat in konzentrierter Salpetersäure (Moore[655]), ferner für die wäßrigen Lösungen von $Co(CNS)_2$ und $K_2Co(CNS)_4$ (die Abweichung liegt hier hauptsächlich im Ultraviolett), für die mit $HgCl_2$ rot gefärbten alkoholischen Lösungen von $CoCl_2$ und $Co(CNS)_2$ (Hantzsch und Shibata[831])), schließlich für die Lösungen von Kobaltformiat, -oxalat, -tartrat in den Alkalisalzen der entsprechenden Säuren (Hill, Howell[1191]), vgl. auch Durrant[634])).

Übergang der roten in blaue Lösungen

Mit zunehmender Konzentration werden die wäßrigen Kobaltsalzlösungen immer mehr violett gefärbt, das heißt die Absorption im Rot nimmt zu. Die Änderung in der Absorption erfolgt nicht bei allen Salzen gleich stark und auch nicht an derselben Stelle des Spektrums. In Fig. 61 ist auf Grund der Arbeiten von Houstoun[813, 875]) die Zunahme der Extinktionskoeffizienten von $CoCl_2$- und $CoBr_2$-Lösungen mit der Konzentration für jene Wellenlängen angegeben, bei welchen die Änderung am stärksten ist. Man sieht, daß die Zunahme der Absorption bei $CoCl_2$ viel größer ist als bei $CoBr_2$.

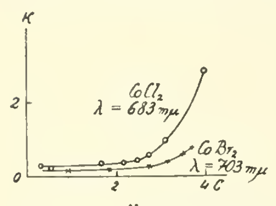


Fig. 61. Änderung des Extinktionskoeffizienten K mit der Konzentration C der Kobaltsalzlösung nach Houstoun[813, 875]).

Weitere Angaben über die Konzentrationseinflüsse bei Moore[655]), Jones und Anderson[745]) (vgl. S. 208), Vaillant[1562]).

Erhöhung der Temperatur wirkt in ähnlichem Sinne wie die Erhöhung der Konzentration, es tritt also auch hier eine Steigerung der Absorption im Rot ein. Der Hauptteil dieser Absorptionszunahme vollzieht sich in einem engen Temperaturbereich, den Jones und Strong[746]) „kritische Farbtemperatur" nennen. Diese Temperatur sinkt mit zunehmender Konzentration der Kobaltsalzlösung, in dem gleichen Sinne wirkt Zusatz von $CaCl_2$ oder $AlCl_3$. In den meisten organischen Lösungsmitteln liegt die kritische Farbtemperatur viel niedriger als in den Kobaltsalzlösungen in Wasser, nur die Lösungen in Glycerin sind den wäßrigen Lösungen in bezug auf die Lage der kritischen Farbtemperatur an die Seite zu stellen.

Eine genaue spektralphotometrische Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Farbe haben Rohde und Vogt[1882]) an verdünnten (0,0453-molaren oder schwächeren) Lösungen von $CoCl_2$ in Pyridin zwischen -45^0 und $+105^0$ durchgeführt. Die Lösungen erscheinen unter $+10^0$ rot, über $+50^0$ blau, zwischen $+10^0$ und $+50^0$ treten Mischfarben auf. Der Farbenwechsel rot $\rightarrow$ blau beruht nach den Messungsergebnissen nicht auf einer stetigen Formänderung der Absorptionskurve einer Molekülart mit der Temperatur, sondern auf einem mit der Temperatur verschiebbaren Gleichgewicht zwischen zwei Molekülarten, das sehr wahrscheinlich der Reaktion $CoCl_2 \cdot 4\,Pyr$ (rot) $\rightleftarrows$ $CoCl_2 \cdot 2\,Pyr$ (blau) + 2 Pyr entspricht, wie dies auch schon Hantzsch[1347, 1396]) angenommen hatte. Jede der Molekülarten hat für sich ein temperaturunabhängiges Absorptionsspektrum. Die blaue Verbindung absorbiert viel stärker als die rote, deshalb erscheint eine Lösung für das Auge schon rein blau, wenn sie noch überwiegend rote Verbindung enthält; z. B. sind in der blauen Lösung bei 50^0 noch etwa 90%

des Co in der roten Form vorhanden und selbst bei 97° ist der Anteil der roten Form erst auf etwa 50% gesunken.

Weiteres über den Temperatureinfluß auf die Absorption der Kobaltlösungen vgl. Hartley[598]), Jones, Anderson[745]).

Untersuchungen über die durch Alkohole, Salzsäure, Metallsalze usw. bewirkte Farbenänderung der wäßrigen Kobaltsalzlösungen von rot in blau finden sich u. a. bei Moore[655]), Mazzetti[1292]), Vaillant[1562]), Jones[686, 746]), Hantzsch, Carlsohn[1348]), Job[1955]).

Blaue (grüne) Kobaltlösungen. Diese Lösungen sind hauptsächlich durch eine sehr scharf ausgeprägte Absorption im Orange bis Rot ausgezeichnet. Je nach der Art der Lösungen bestehen aber kleinere oder größere Unterschiede in den Absorptionsverhältnissen.

Als Beispiele sind in den Figg. 62, 64 und 65 drei Typen von Absorptionskurven nach den Untersuchungen von Brode[1750]) abgebildet, nämlich die Absorptionskurven der Lösungen der Kobalthalogenide ($CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2) a) in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren (Fig. 62), b) in Chinolin oder Pyridin (Fig. 64), c) in Äthylalkohol (Fig. 65).

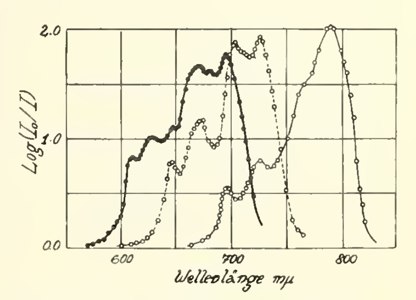


Fig. 62. Absorptionsspektren der Lösungen der Kobalthalogenide in den Halogenwasserstoffsäuren nach Brode[1750]).
—— $CoCl_2$ in HCl, - - - $CoBr_2$ in HBr, —— CoJ_2 in HJ.

„Blaue" Lösungen mit HCl, HBr, HJ

Sichtbares Gebiet. An den Kurven in Fig. 62 sieht man, daß der Ersatz des Chlors durch Brom oder Jod eine starke Verschiebung der Hauptabsorptionsbande gegen das rote Ende des Spektrums bewirkt. Die Lösungen in Bromwasserstoffsäure und in Jodwasserstoffsäure erscheinen demnach nicht blau, sondern grün. Die HCl-saure Lösung von $CoCl_2$ folgt in einem weiten Konzentrationsbereich dem Beerschen Gesetz.

Die Absorptionskurven lassen sich nach Brode in Teilbanden konstanter Frequenzdifferenzen zerlegen. In Fig. 62 ist nur der Spektralbereich der Hauptabsorptionsbande abgebildet. Die Lösungen besitzen noch ein weiteres Absorptionsband im Grün, das bei der Lösung von $CoCl_2$ in HCl allerdings nur $^1/_{200}$ der molaren Extinktion der Hauptbande besitzt, so daß zur Beobachtung der Feinstruktur viel konzentriertere Lösungen notwendig sind.

Absorptionskurven der salzsauren $CoCl_2$-Lösung im sichtbaren Teil des Spektrums sind auch bei Moore[655]), Hill, Howell[1191]), Mazzetti[1292]), Hantzsch, Schlegel[1347]), Schwezow, Tanchilewitsch[1968]) abgebildet.

Die Lichtabsorption der blauen Kobaltrhodanidlösungen wird S. 214 behandelt.

Denigès[1223, 1291]) untersuchte die Absorptionsspektren der Lösungen der drei Kobaltohalogenide in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren für analytische Zwecke und beschreibt die Spektren wie folgt: Die Lösung des Kobaltchlorides in Salzsäure besitzt 4 Absorptionsbanden bei $\lambda = 704, 660, 625, 605$ mμ, in der HBr-Lösung des Bromides sind 3 Absorptionsbanden bei $\lambda = 700, 662, 640$ mμ festzustellen, die Lösung des Jodides in HJ weist ein starkes Band bei $\lambda = 698$ mμ auf, dann kommt ein helles Intervall bei 705—715 mμ, weiter wird das ganze Rot bis zum Infrarot absorbiert. Im Grün treten zwei Banden bei

$\lambda = 555$ und 535 mμ auf, ein starkes Band findet sich bei Beginn des Blau ($\lambda = 517$ mμ), der weitere Teil des Spektrums bis etwa $\lambda = 490$ mμ ist hell, von da ab wird das ganze Indigo und Violett plötzlich und vollständig absorbiert.

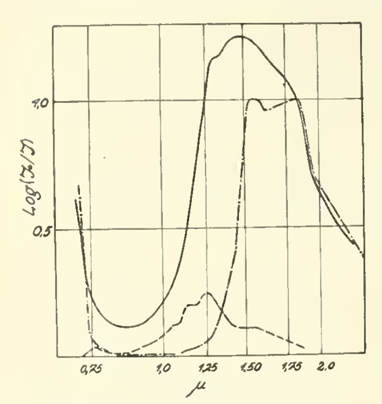


Fig. 63. Ultrarot-Absorption nach Dreisch[1390]).
—— Kobaltglas, –·–·– 0,5 mol.-$CoCl_2$-Lösung in Salzsäure, 0,9 mm Schichtdicke,
– – – 1 mol.-$CoCl_2$-Lösung in Wasser, 0,9 mm Schichtdicke.

Ultragebiete. Nach den Untersuchungen von Dreisch[1390]) zeigt die blaue Lösung des Kobaltchlorides in Salzsäure auch im Ultrarot charakteristische Absorptionsverhältnisse, die in Fig. 63 neben der Absorptionskurve eines blauen Kobaltglases 424 und der Absorptionskurve der roten wäßrigen $CoCl_2$-Lösung veranschaulicht sind. Man sieht, daß die Absorptionsbande der salzsauren Lösung des Kobaltchlorides bei längeren Wellen liegt und erheblich stärker ist als die Absorptionsbande der wäßrigen Lösung des Salzes. Das Maximum der Absorption erstreckt sich von 1,55—1,9 μ. Die Absorptionskurve des Kobaltglases zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der blauen Lösung, nur hat das Maximum seinen höchsten Punkt bei 1,5 μ und das Band ist erheblich breiter als bei der Lösung.

Über die Absorption der salzsauren Kobaltchloridlösung im Ultraviolett vgl. Hantzsch, Schlegel[1347]).

Blaue Lösungen in Pyridin oder Chinolin

Die Chinolinlösung ist bei Raumtemp., die Pyridinlösung erst bei höherer Temp. blau. Aus Fig. 64 ist zu entnehmen, daß die Lage des Absorptionsmaximums in der Chinolin- oder Pyridinlösung bei Ersatz des Chlors durch Brom oder Jod gegen das rote Ende des Spektrums verschoben wird. Die Verschiebung ist aber bedeutend schwächer als in der halogenwasserstoffsauren Lösung der Kobalthalogenide. Das Maximum der Absorption liegt für alle Halogenverbindungen in der Chinolin- oder Pyridinlösung bei kleineren Wellenlängen als in den halogenwasserstoffsauren Lösungen (Brode[1750])).

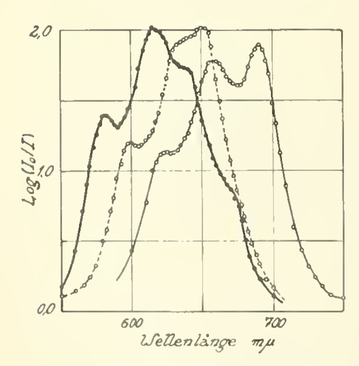


Fig. 64. Absorptionsspektren der Kobalthalogenide in Chinolin nach Brode[1750]).
—— $CoCl_2$, – – – $CoBr_2$, —— CoJ_2.

Ganz ähnliche Absorptionskurven wie die Lösungen von $CoCl_2$ in Chinolin oder Pyridin geben auch die Lösungen der Verbindungen $CoCl_2 \cdot 2$ Pyridin oder $CoCl_2 \cdot 2$ Chinolin in Alkohol, Ligroin oder Chloroform, nur sind die Extinktionskoeffizienten in diesen Lösungen voneinander verschieden, was mit der Anwesenheit der beiden isomeren Formen der Ammine in den Lösungen zusammenhängen dürfte (Brode[1750]), vgl. auch S. 434 u. 440).

Bemerkenswert ist, daß die Pyridinium- oder Chinoliniumdoppelsalze der Kobalthalogenide vom Typus $CoCl_2 \cdot Py_2 \cdot 2\,HCl$ ($(PyH)_2[CoCl_4]$, vgl. S. 276) in alkoholischer Lösung eine von den oben genannten Verbindungen abweichende

Absorptionskurve geben. Die Kurve stimmt dagegen mit der Absorptionskurve der Kobalthalogenide in Alkohol überein, die in Fig. 65 abgebildet ist. Daraus schließt Brode, daß die Komplexe in der alkoholischen Lösung in die Bestandteile $CoCl_2 + 2\,Py \cdot HCl$ zerfallen sind (vgl. jedoch S. 276).

Die Form der Absorptionskurve in Fig. 64 wird durch kleine Zusätze von Chinoliniumchlorid oder Salzsäure nicht verändert, ein großer Überschuß an Salzsäure läßt die Absorptionskurve der salzsauren Lösung von $CoCl_2$ auftreten (Brode[1750]).

Weiteres über die Absorption der Pyridinlösungen der Kobaltsalze vgl. bei Hantzsch und Schlegel[1347]), Rohde, Vogt[1882]).

Alkoholische Lösungen

Nach Fig. 65 weicht das Spektrum der alkoholischen Kobaltsalzlösungen von denen der früher erwähnten blauen Lösungen merklich ab. Ein kleiner Zusatz von Chinolin bewirkt aber nach Brode das Auftreten der Absorptionskurve vom Typus der Fig. 64, ein Zusatz von etwas HCl oder LiCl stellt das Spektrum nach Fig. 62 her; das Spektrum der alkoholischen Lösungen ist also recht labil.

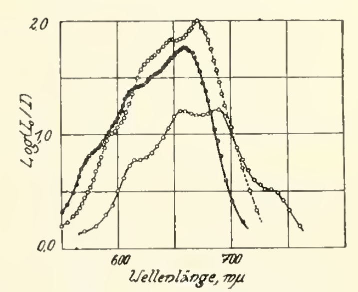


Fig. 65. Absorptionsspektren der Lösungen der Kobalthalogenide in Äthylalkohol nach Brode[1750]).
—— $CoCl_2$, —— CoJ_2, - - - $CoBr_2$.

Ähnlich wie in den sauren Lösungen (s. S. 211) läßt sich die charakteristische Absorptionsbande auch in den Lösungen von $CoCl_2$ in Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol in eine Anzahl Schwingungskomponenten zerlegen, die sich näherungsweise als Multipla einer Grundfrequenz ergeben (Specchia[1934]).

Außer der charakteristischen Absorptionsbande im Orange, die in Fig. 65 wiedergegeben ist, weisen die Lösungen der Kobalthalogenide in Äthylalkohol nach Jones und Anderson[745]) noch zwei Banden im Ultraviolett bei $\lambda = 310$ und 360 mμ auf, die aber bei der Verdünnung rasch verschwinden. Daneben tritt, wie in allen anderen indifferenten, nichtwäßrigen Lösungsmitteln auch die für die roten Lösungen typische grüne Bande auf.

Über die Absorptionsverhältnisse in den Lösungen der Kobalthalogenide in verschiedenen Alkoholen und anderen indifferenten Lösungsmitteln liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Aus diesen sei erwähnt, daß alle Lösungen, von denen z. B. Hantzsch und Schlegel[1347]) die Lösungen in Methyl-, Amyl-, Benzylalkohol, Äther, Essigester, Propionitril untersuchten, sehr ähnliche Absorptionsspektren liefern. Das Beersche Gesetz gilt für die Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol nicht (Houstoun[813, 875]), Gróh[1235])), für die Lösungen in Propylalkohol und Aceton ist es dagegen in einem ziemlich weiten Konzentrationsbereich gültig (Gróh[1235]), Gróh, Schmid[1391])). Zugabe von LiCl zu den letzten Lösungen erhöht den Extinktionskoeffizienten sehr stark, ohne an dem Charakter der Absorptionskurve etwas zu ändern[1235, 1391]). Die Intensität der roten Absorptionsbande nimmt nach Jones und Anderson[745]) beim Übergang von Methylalkohol zu Äthylalkohol und Aceton zu. Wegen weiterer Einzelheiten sei insbesondere auf die Arbeiten von Jones und Mitarb. [686, 978]) verwiesen, die sich hauptsächlich auf die Lösungen von $CoCl_2$ und $CoBr_2$ in aliphatischen Alkoholen und Aceton,

Literatur S. 508.

deren Mischungen mit Wasser und den Einfluß zugesetzter Metallsalze auf die Absorption beziehen. Das Absorptionsspektrum der blauen Lösung von $CoCl_2$ in Methylalkohol ist auch von Lifschitz und Rosenbohm[1063]) genau untersucht worden.

Kobaltrhodanidlösungen

Das Spektrum der alkoholischen Lösungen von Kobaltorhodanid und Kaliumkobaltorhodanid besitzt nach Hantzsch und Shibata[831]) im sichtbaren Teil des Spektrums das charakteristische Band des Kobaltions (vgl. S. 208), im Ultraviolett ein ziemlich breites Band bei etwa $\lambda = 294$ mμ. Außerdem tritt ein breites Absorptionsband im Orange und Gelb auf, ähnlich wie in den übrigen blauen Kobaltlösungen. Das Beersche Gesetz ist für 0,1—0,01 n-Lösungen gültig, bei größerer Verdünnung steigt die Absorption etwas an, ebenso bei Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Kaliumkobaltorhodanid in einem Überschuß von KCNS zeigt eine etwas abweichende Absorptionskurve. Zawidzki[766]) untersuchte die Absorptionsspektren der Lösungen von $K_2Co(CNS)_4$ in Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern, Nitroverbindungen, Nitrilen, Cyanhydrinen, Rhodaniden. Alle Spektren stimmen in bezug auf Lage und Ausdehnung der schärfsten Absorptionsbanden überein, woraus geschlossen wird, daß die blaue Farbe von dem Komplex $[Co(CNS)_4]''$ herrührt.

Weitere spektroskopische Untersuchungen an Kobaltrhodanidlösungen vgl. u. a. bei Rosenheim, Meyer[652]), Shibata, Inoue[1392]), Inoue[1444]), Simon[1393]), Hantzsch, Schlegel[1347]), Hill, Howell[1191]). Über die Anwendbarkeit der Kobaltrhodanidlösung als Lichtfilter bei Arbeiten mit den letzten Linien (die Linie 4358 aus dem Hg-Spektrum wird unterdrückt, die Linie 4046 aber durchgelassen), vgl. z. B. Wood[1688]).

Absorptionskurven verschiedener blauer Kobaltsalzlösungen, darunter der blauen Lösung von $Co(OH)_2$ in KOH finden sich bei Hill und Howell[1191]).

Die Wellenlänge der K-Absorptionskante für Röntgenstrahlen ist in den roten Kobaltsalzlösungen um 0,4 X-E. kleiner als in den blauen alkoholischen Lösungen (1602,2 bzw. 1602,6 X-E.) (Valouch[1468]), vgl. auch de Boer[1394])).

Zusammenhang zwischen Farbe und anderen physikalischen Eigenschaften

Die hier behandelten Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf $CoCl_2$-Lösungen mit Zusätzen von Salzsäure oder Metallchloriden. Soweit Zusammenhänge dieser Art bei reinen Kobaltsalzlösungen untersucht sind, ist dies bei den Einzelsalzen angeführt. Hinweise darüber finden sich auch S. 219 ff.

Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Lichtbrechungsvermögen und *elektrische Leitfähigkeit* salzsaurer Kobaltchloridlösungen bestimmte Howell[1395, 1563]); in einer Messungsreihe[1395]) wurde der Einfluß der Salzsäurekonzentration bei gleichbleibender Temperatur, in einer anderen Messungsreihe[1563]) der Einfluß der Temperatur bei gleichbleibender Salzsäurekonzentration auf die angegebenen Größen festgestellt.

Die erste Messungsreihe wurde bei 20° mit Lösungen von 120 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im Liter durchgeführt, die mit steigenden Mengen Salzsäure versetzt waren. Kobaltchloridfreie Lösungen von Salzsäure wurden parallel untersucht und die Differenzen der Zahlenwerte der einzelnen physikalischen Eigenschaften von

$CoCl_2$-haltiger und $CoCl_2$-freier Salzsäure ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Figg. 66, 67 graphisch dargestellt.

Der Verlauf der Kurven in Fig. 66 ist besonders auffallend. Man sieht, daß die Kurve der Viskositätsdifferenzen bei derselben Salzsäurekonzentration ein scharf ausgeprägtes Maximum besitzt, bei der die Leitfähigkeitsdifferenzen ein Minimum erreichen. Auch die Kurven der anderen physikalischen Größen ändern

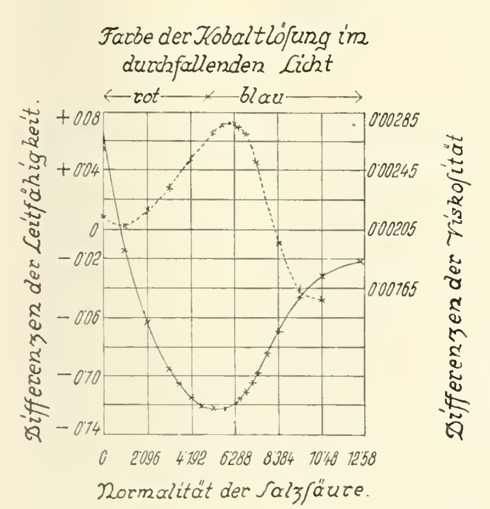


Fig. 66. System $CoCl_2$—HCl—H_2O nach Howell[1395]). Ausgezogene Kurve: Differenzen der Leitfähigkeit. Strichlierte Kurve: Differenzen der Viskosität.

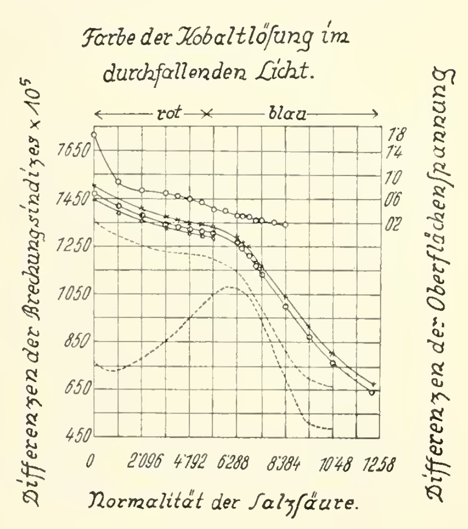


Fig. 67. System $CoCl_2$—HCl—H_2O nach Howell[1395]). Oberste ausgezogene Kurve: Differenzen der Oberflächenspannung. Weitere ausgezogene Kurven: Differenzen der Brechungsindizes, und zwar für die G'-Linie, bezeichnet mit ×, für die F-Linie, bezeichnet mit ○, für die D-Linie, bezeichnet mit △. Obere strichlierte Linie: Differenzen der Dichte. Untere strichlierte Linie: Differenzen der Viskosität.

ihre Richtung bei der fraglichen Salzsäurekonzentration, wenn auch nicht so auffallend wie jene (vgl. Fig. 67). Die Salzsäurekonzentration, bei der sich die Änderungen der Kurvenrichtungen vollziehen, ist höher als jene, bei der der sichtbare Farbenwechsel von rot in blau stattfindet. Die beobachteten Erscheinungen werden im Sinne der Komplextheorie gedeutet (vgl. S. 221). Es wird angenommen, daß die rote Farbe der Lösungen dem Kation $[Co(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$, die blaue Farbe dem Anion $[CoCl_4]''$ zuzuschreiben sei. Minimum der Leitfähigkeit und Maximum der Viskosität sollen durch die Bildung wenig dissoziierter Verbindungen zwischen den genannten Kationen und Anionen zustande kommen. Daß der Farbenwechsel nicht mit den Änderungen in der Kurvenrichtung zusammenfällt, liegt daran, daß schon eine geringe Menge der intensiv gefärbten blauen Verbindung hinreicht, um die schwach rote Farbe des Kobaltions zu überdecken (vgl. auch S. 210).

Eine in bezug auf Salzsäure 4-normale Lösung von 120 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im Liter ist bei Raumtemperatur rot, sie wird zwischen 30 und 40° blau. Die Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Dichte-, Viskositäts- und Leitfähigkeitsdifferenzen zeigen aber im Gegensatz zu den vorstehenden Beobachtungen einen vollständig glatten Verlauf ohne Maximum oder Minimum. Howell[1563]) schließt daraus, daß der durch Temperaturerhöhung bedingte Farbenwechsel auf eine andere Ursache zurückzuführen sei, als der Farbenwechsel durch Erhöhung

Literatur S. 508.

der Chlorwasserstoffkonzentration. Es wird angenommen, daß sich beim Erhitzen oder Abkühlen nicht die Zahl der positiven oder negativen Ionen ändert, sondern nur ihr Hydratationsgrad, etwa im Sinne der folgenden Reaktionsschemen:

$$\text{rot}\left\{\begin{array}{l} Co(H_2O)_6^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Co(H_2O)_4^{\cdot\cdot} \\ CoCl_4(H_2O)_2'' \rightleftarrows CoCl_4'' \end{array}\right\}\text{blau} \quad \xrightarrow{\text{Erwärmung}} \quad \xleftarrow[\text{Kühlung}]{}$$

Rot sollen also die Komplexe mit der Koordinationszahl 6, blau die Komplexe mit der Koordinationszahl 4 sein.

Dichte- und Viskositätsbestimmungen führten Yajnik und Uberoy[1192]) bei 25° an Kobaltchloridlösungen mit Zusätzen von Salzsäure oder Metallsalzen aus. Die Komponenten waren im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 anwesend. Tab. 75 enthält einen Auszug aus den Ergebnissen. Mit v ist die Anzahl Liter bezeichnet, in denen 1 Mol des Salzgemisches enthalten ist. D ist die Dichte, $\eta_{beob.}$ die relative Viskosität der Lösung (Viskosität des Wassers bei 25° gleich eins gesetzt), unter $\eta_{ber.}$ sind die Zahlen eingetragen, welche sich aus der Gleichung von Kendall[979]) $\eta^{\frac{1}{3}} = x\,\eta_1^{\frac{1}{3}} + (1 - x)\,\eta_2^{\frac{1}{3}}$ ergeben, in welcher x den molekularen Anteil des Elektrolyten mit der Viskosität η_1 bedeutet, während η und η_2 die Viskositäten der Mischung und des zweiten Elektrolyten sind. Die 5. und 10. Spalte der Tabelle enthalten die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten:

Tabelle 75

Dichte und relative Viskosität von $CoCl_2$-Lösungen mit Zusätzen (25°)

v	D	$\eta_{beob.}$	$\eta_{ber.}$	Diff.	v	D	$\eta_{beob.}$	$\eta_{ber.}$	Diff.
		$CoCl_2$: 2 HCl					$CoCl_2$: 1 LiCl		
1	1,1284	1,4735	1,4225	0,0509	1	1,1345	1,5012	1,4682	0,0330
4	1,0355	1,1349	1,1253	0,0096	4	1,0339	1,1421	1,1315	0,0106
16	1,0090	1,0336	1,0213	0,0123	8	1,0169	1,0475	1,0487	0,0012
		$CoCl_2$: 1 HCl					$CoCl_2$: 2 KCl		
1	1,1272	1,3937	1,3580	0,0356	1	1,1856	1,3013	1,2856	0,0657
4	1,0316	1,1336	1,1031	0,0305	4	1,0471	1,0925	1,0835	0,0090
16	1,0082	1,0248	1,0231	0,0017	8	1,0236	1,0397	1,0379	0,0020
		$CoCl_2$: 2 LiCl					$CoCl_2$: 1 KCl		
1	1,1471	1,7353	1,6907	0,0468	1	1,1449	1,2783	1,2680	0,0103
4	1,0400	1,1860	1,1706	0,0154	4	1,0390	1,0795	1,0872	0,0077
8	1,0194	1,0893	1,0800	0,0093	8	1,0193	1,0352	1,0387	0,0035

Man sieht, daß die Differenzwerte in den Spalten 5 und 10 der Tabelle bei den Mischungen von 1 $CoCl_2$:2 MeCl größer sind als bei den Mischungen von 1 $CoCl_2$:1 MeCl. Außerdem nehmen die Differenzen im allgemeinen mit abnehmender Verdünnung zu. Die Bedingungen, die eine Blaufärbung der Kobaltchloridlösungen verursachen, rufen also auch eine Vergrößerung der Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Viskositätswerten hervor. Die Erklärung wird wieder darin gesucht, daß mit dem Farbenübergang rot → blau eine Umwandlung der einfachen Kobaltkationen in komplexe $CoCl_4''$-Anionen verbunden sei. Außer den in der Tabelle angeführten Lösungsgemischen wurden auch Mischungen von

Literatur S. 508.

$CoCl_2$ mit NaCl und $MgCl_2$ untersucht. Die Resultate stimmen mit den angeführten überein.

Viskosität und *elektrische Leitfähigkeit* bestimmte Mazzetti[1193, 1293]) an Lösungen mit NaCl- und $BaCl_2$-Zusatz. Die in den Lösungsgemischen mit NaCl erhaltenen Resultate sind in Tab. 76 auszugsweise wiedergegeben. Mit η/η'_{18^0} ist das Verhältnis der Viskosität der Lösung zur Viskosität von reinem Wasser von 18⁰, mit $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bezeichnet, die letzte Rubrik enthält das Produkt aus beiden Größen:

Tabelle 76

Viskosität und elektrisches Leitvermögen von $CoCl_2$-NaCl-Lösungen

Temp. °C	1,256 Mole $CoCl_2$ + x Mole NaCl/Liter			2,512 Mole $CoCl_2$ + x Mole NaCl im Liter		
	η/η'_{18^0}	$\varkappa$	$\varkappa \cdot \eta/\eta'_{18^0}$	η/η'_{18^0}	$\varkappa$	$\varkappa \cdot \eta/\eta'_{18^0}$
		x = 0,486			x = 0,213	
20	1,260	0,102	0,128	1,552	0,126	0,195
40	0,826	0,145	0,120	0,996	0,177	0,176
60	0,594	0,182	0,108	0,704	0,231	0,162
		x = 0,972			x = 0,637	
20	1,336	0,125	0,167	1,630	0,140	0,228
40	0,888	0,177	0,157	1,036	0,197	0,204
60	0,640	0,230	0,147	0,724	0,256	0,185
		x = 1,945			x = 1,062	
20	1,470	0,162	0,238	1,705	0,150	0,255
40	0,976	0,228	0,222	1,074	0,212	0,227
60	0,704	0,289	0,209	0,745	0,276	0,205
		x = 2,917			x = 1,744	
20	1,690	0,183	0,309	1,821	0,162	0,295
40	1,106	0,263	0,291	1,138	0,232	0,264
60	0,796	0,348	0,277	0,790	0,303	0,239

Die Kurven der Produkte $\varkappa \cdot \eta/\eta'_{18^0}$ gegen die Temperatur besitzen bei kleiner $CoCl_2$- und nicht zu hoher NaCl-Konzentration deutlich ausgeprägte Wendepunkte. Mit Erhöhung der $CoCl_2$-Konzentration verschwinden die Wendepunkte oder sie werden gegen höhere Temperaturen verschoben. Es wird angenommen, daß die Wendepunkte mit der Dehydratation der in Lösung befindlichen Ionen zusammenhängen.

Rona[1033]) stellte fest, daß die *Diffusionskonstanten* von Kobaltchlorid in 0,1 n-Salzsäure mit steigender Verdünnung zunehmen statt wie normal abzunehmen. Dies wird mit der Bildung von Komplexionen $CoCl_3'$ oder $CoCl_4''$ erklärt.

Benrath[685]) bestimmte die *Siedepunktserhöhung*, die Kobaltchlorid in Lösungen verschiedener Metallchloride hervorruft. In den Tabellen 77 und 78 stehen in der ersten Horizontalreihe die Siedepunktserhöhungen, welche die darüberstehenden Salzmengen in 100 g Wasser hervorrufen, in der zweiten die Erhöhungen, welche Gemische von 4 g (Tab. 77) und 5 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Tab. 78) mit diesen Salzmengen bewirken, und in der dritten die Werte, die sich nach dem Daltonschen Gesetz der Partialerhöhungen berechnen.

Tabelle 77

Chloride, welche die Blaufärbung verhindern

4 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	4,555 g $HgCl_2$	2,3 g $ZnCl_2$	3,7 g $CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$	4 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$
0,205	0,100	0,150	0,100	0,160
	0,220	0,320	0,255	0,310
	0,305	0,355	0,305	0,365

Literatur S. 508.

Tabelle 78

Chloride, welche die Blaufärbung bewirken

5 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2,5 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2 g $CaCl_2$	5 g NaCl	5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	4 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	1,2 g HCl
0,250	0,105	0,140	0,752	0,222	0,252	0,341
	0,355	0,395	1,050	0,582	0,510	0,596
	0,355	0,390	1,002	0,572	0,502	0,590

Während in Tab. 77 die Siedepunktserhöhung des Salzgemisches bei weitem nicht den nach dem Daltonschen Gesetz berechneten Wert erreicht, ist sie in Tab. 78 entweder gleich diesem oder größer. Demnach ist nur bei den Salzen, welche die Blaufärbung verhindern, Komplexbildung anzunehmen, die Blaufärbung wird auf Dehydratation zurückgeführt.

In alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $CaCl_2$ ruft Kobaltchlorid viel geringere Erhöhungen des Siedepunktes hervor als sich aus der Summe der Erhöhungen der Komponenten berechnet (Donnan, Bassett[569]), in alkoholischen Lösungen von LiCl ist die Erhöhung des Siedepunktes umgekehrt größer als der Summe der Erhöhungen der Komponenten entspricht (Benrath[719])).

Zwischen Magnetismus und Farbe der Kobaltlösungen besteht kein einfacher Zusammenhang (Fahlenbrach[1911]), vgl. auch Bhatnagar, Kapur[1938])).

Denham und Pennycuick[1145]) führten bei 25° *Potentialmessungen* an Ketten folgender Art aus:

$$Co \mid CoCl_2 + x\,MeCl_2 \mid NH_4NO_3 \text{ gesättigt} \mid HgCl,\ 0{,}1\ n\text{-}HCl \mid Hg.$$

Aus den erhaltenen Zahlen wurde nach der Gleichung

$$\Pi_{Zelle} = 0{,}577 - \frac{RT}{2F} \log [Co^{\cdot\cdot}]$$

die $Co^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration berechnet. Die $CoCl_2$-Lösung war stets 0,27 normal. Tab. 79 enthält die Ergebnisse. Unter N ist die Normalität des der $CoCl_2$-Lösung zugefügten Metallsalzes angeführt:

Tabelle 79

$Co^{\cdot\cdot}$-Konzentration in Lösungen aus $CoCl_2$ und MCl_2

N	KCl		$MgCl_2$		$AlCl_3$		$ZnCl_2$	
	E. K.	$[Co^{\cdot\cdot}]$	E. K.	$[Co^{\cdot\cdot}]$	E. K.	$[Co^{\cdot\cdot}]$	E. K.	$[Co^{\cdot\cdot}]$
—	0,6144	0,0514	0,6142	0,0521	0,6144	0,0514	0,6144	0,0514
0,57	0,6218	0,0286	0,6195	0,0341	0,6159	0,0457	0,6175	0,0402
0,86	0,6250	0,0222	0,6213	0,0298	0,6169	0,0420	0,6191	0,0353
1,14	0,6291	0,0160	0,6224	0,0271	0,6176	0,0397	0,6201	0,0327
1,71	0,6329	0,0118	0,6246	0,0228	0,6174	0,0403	0,6217	0,0287
2,28	0,6362	0,0091	0,6257	0,0209	0,6168	0,0423	0,6230	0,0259

Es ergibt sich, daß alle Salze eine Verminderung der $[Co^{\cdot\cdot}]$-Konzentration bewirken, die mit der Wirkung des gleichnamigen Ions zu erklären ist. Von Bedeutung ist, daß sich $ZnCl_2$ nicht abweichend von den anderen Salzen verhält, trotzdem $ZnCl_2$ blaue $CoCl_2$-Lösungen rot färbt, während die anderen Salze umgekehrt rote Kobaltlösungen in blaue überführen (Folgerungen daraus vgl. S. 222).

Weitere Potentialmessungen an mit KCl versetzten $CoCl_2$-Lösungen vgl. bei Abegg, Labendzinski[616]).

Literatur S. 508.

Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Kobaltosalze und ihrer Lösungen

Im Laufe der Zeit ist eine größere Zahl von Theorien aufgestellt worden, die die Farberscheinungen der Kobaltsalze vom chemischen Standpunkt deuten sollten. Eine Besprechung der älteren, inzwischen als unhaltbar erkannten Erklärungsversuche findet man u. a. bei Donnan, Bassett[569]), Jones[785]).

Die wichtigsten, bis in die letzte Zeit vertretenen Theorien sind die Hydrat-(Solvat-)Theorie und die Komplextheorie, die nachstehend zuerst behandelt werden sollen.

Die **Hydrattheorie** besagt in ihrer ursprünglichen, schon sehr alten Form, daß die rote Farbe der Kobaltsalze höheren Hydraten, die blaue Farbe niederen Hydraten oder anhydrischen Salzen zukommt (vgl. u. a. Babo[99]), Gladstone[102]), Vogel[236]), Russell[257, 260]), Tichborne[195]), Étard[364, 440]), Wrewsky[511]), Potilitzin[280, 369]), Lescoeur[349]), Wyrouboff[370]), Charpy[371]), Hartley[598]), Le Chatelier[372]), Lewis[635, 656])).

Jones und Mitarb.[636, 686, 745, 746, 877, 978]) erweiterten die Theorie auf Grund ihrer ausgedehnten Untersuchungen an organischen Kobaltsalzlösungen zu der Solvattheorie, nach welcher nicht nur die Ionen-, Atom- oder Molekülhydrate, sondern allgemein die Solvate mit dem Lösungsmittel für den Absorptionszustand, also für die Farbe verantwortlich sind.

Ihre allgemeinste Fassung erhielt die Theorie durch Hantzsch[831, 1347, 1348, 1396]). Er zeigte an einer großen Zahl von Beispielen, daß die Farbe der festen Additionsprodukte der Kobalthaloide im wesentlichen von der Zahl und nur untergeordnet von der Natur der Addenden abhängt.

Fast alle gesättigten Verbindungen vom Typus $[CoA_6]X_2$ ($X = Cl, Br, J, CNS$) sind rosa oder rot gefärbt, gleichviel ob $A = H_2O$, CH_3OH, $^1/_2\, C_2H_4(OH)_2$, NH_3, CH_3NH_2, C_5H_5N, $C_6H_5N_2H_3$ usw. ist. Diese Verbindungen sind als echte Komplexsalze mit ionogen gebundenen Halogenatomen aufzufassen, also im Sinne A. Werners als Einlagerungsverbindungen mit 6-ortigem Kobalt, wie es auch die obige Formulierung andeutet.

Alle Verbindungen von der Formel CoA_4X_2 sind rot, und zwar ausnahmslos tiefer gefärbt als die Salze der vorgenannten Gruppe. Nach Hantzsch ist es zweifelhaft, ob man die Verbindungen mit 4 Addenden als Pseudosalze (Nichtelektrolyte, Anlagerungsverbindungen) mit 6-ortigem Kobalt $[CoA_4X_2]$, oder als echte Komplexsalze mit 4-ortigem Kobalt, $[CoA_4]X_2$ ansehen soll. Tatsächlich scheinen beide Formen zu existieren (vgl. unten bei Stelling, S. 220, sowie S. 408).

Fast alle weniger gesättigten Verbindungen von der Formel $[CoA_2X_2]$ und die selten vorkommenden Verbindungen $[CoAX_2]$ sind violett oder blau. Sie besitzen zweifellos Pseudosalzstruktur. Die Verbindungen $[CoA_2X_2]$ sind zum Teil in zwei isomeren Formen vorhanden, die zueinander im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehen:

$$\left[\begin{matrix} X & & A \\ & Co & \\ X & & A \end{matrix}\right] \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix} X & & A \\ & Co & \\ A & & X \end{matrix}\right]$$

violett, stabil — blau, instabil

(vgl. auch S. 408).

Die Kobalthaloide CoX_2 ohne Addenden sind verschiedenfarbig ($CoCl_2$ hellblau, $CoBr_2$ grün, CoJ_2 gelb oder schwarz, $Co(CNS)_2$ gelbbraun). Sie sind wahrscheinlich als assoziierte Pseudosalze $[CoX_2]_n$ aufzufassen.

Literatur S. 508.

Die Doppelsalze der Kobalthaloide vom Typus Me_2CoX_4 (Me = K, Rb, Cs, NH_4, C_5H_5N usw.) sind meist blau gefärbt. Sie sind echte Salze, in denen das Kobalt anionisch mit der Koordinationszahl 4 gebunden ist, z. B. $K_2[Co(CNS)_4]$.

Für die Farbe der festen Kobaltverbindungen ist also im wesentlichen der Sättigungsgrad maßgebend. Die Verbindungen (echte Salze oder Pseudosalze) mit 6-ortigem Kobalt sind rot, die mit 4-ortigem oder noch weniger abgesättigtem Kobalt meist blau oder violett gefärbt.

Hantzsch nimmt an, daß die Verhältnisse in den Kobaltsalzlösungen ähnlich wie in den festen Salzen liegen. In den roten Lösungen der Kobalthaloide in Wasser, Methylalkohol, Glykol, Pyridin usw. sollen also Komplexionen $[CoA_6]^{\cdot\cdot}$, evtl. Pseudoverbindungen $[CoA_4X_2]$ vorliegen, in den blauen Lösungen Pseudosalze vom Typus $[CoA_2X_2]$, z. B. in der blauen Lösung von $CoCl_2$ in Salzsäure das Salz $[Co(H_2O)_2Cl_2]$, in der blauen Lösung in Pyridin das Salz $[Co(Pyr)_2Cl_2]$. Eine Bestätigung dieser Auffassung für die Pyridinlösungen findet man S. 210.

Eine weitere, sehr weitgehende Stütze findet die Theorie von Hantzsch in den von Stelling[1883]) ausgeführten Untersuchungen der K-Röntgenabsorptionsspektren. Stelling stellte nämlich an zahlreichen Chlorverbindungen fest, daß das ionogen gebundene Chlor durch eine einzige Kante im Spektrum gekennzeichnet ist, während nicht ionogen gebundenes Chlor zwei getrennte Absorptionskanten aufweist. Bei den untersuchten Kobaltverbindungen ergaben sich folgende Werte für die Wellenlängen der Absorptionskanten (vgl. auch [1698])):

Tabelle 80

Absorptionskanten der K-Röntgenstrahlung

	Substanz	Wellenlängen in X. E.			Substanz	Wellenlängen in X. E.	
		λ_1	λ_2			λ_1	λ_2
1.	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	—	4384,3	8.	$CoCl_2 \cdot 2$Pyr, blau	4389,3	4383,2
2.	$CoCl_2 \cdot 6$ o-phen	—	4384,7	9.	$CoCl_2 \cdot 2$Anilin	4388,9	4382,7
3.	$CoCl_2 \cdot 3$en	—	4384,1	10.	$CoCl_2 \cdot$ o-phen	4389,4	4383,9
4.	$CoCl_2 \cdot 4$o-phen	—	4384,7	11.	$CoCl_2 \cdot$ Pyr	4388,0	4382,0
5.	$CoCl_2 \cdot 4$Pyr	4388,8	4383,4	12.	$CoCl_2$	4387,7	4382,7
6.	$CoCl_2 \cdot 4$Acetaldox.	4387,0	4382,7	13.	$CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$	4388,6	4382,7
7.	$CoCl_2 \cdot 2$Pyr, viol.	4388,2	4382,7				

(Abkürzungen: o-phen = o-Phenylendiamin, en = Aethylendiamin, Pyr = Pyridin.)

Dem Typus $[CoA_6]Cl_2$, der nach Hantzsch ionogen gebundenes Chlor enthält, gehören die Verbindungen 1, 2, 3 an, sie haben tatsächlich nur eine Absorptionskante. Bei den Verbindungen vom Typus CoA_4Cl_2 macht Hantzsch, wie oben erwähnt, keine bestimmte Annahme bezüglich der Bindungsart des Chlors, nach den Versuchsergebnissen von Stelling ist Verbindung 4 als echtes Salz, die Verbindungen 5 und 6 sind dagegen als Pseudosalze anzusehen. Alle weniger gesättigten Verbindungen (7—12) sind ganz im Sinne von Hantzsch Pseudosalze. In dem blauen Doppelsalz 13 schließlich ist das Chlor ebenfalls komplex gebunden, wahrscheinlich als Anion $[CoCl_3]'$.

Die Theorie von Hantzsch vermag also die Verhältnisse bei den Kobalthaloiden (außer CoF_2) befriedigend zu erklären. Einzelne Schwierigkeiten bestehen aber doch, z. B. wandert das Kobalt in den blauen salzsauren und alkoholischen Lösungen von $CoCl_2$ unter dem Einfluß eines Potentialgefälles zur Anode. Ähnliches gilt für die konzentrierten wäßrigen und alkoholischen Lösungen von $CoBr_2$ (vgl. unten bei Komplextheorie). In diesen Lösungen ist das Kobalt

Literatur S. 508.

also zweifellos Bestandteil eines komplexen Anions, während es nach Hantzsch Bestandteil eines Nichtelektrolyten sein sollte.

Auf andere Kobaltsalze, außer den Haloiden, läßt sich die Theorie von Hantzsch nicht übertragen, sie erklärt z. B. nicht, warum die Kobaltsalze, wie CoF_2, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, Co_2FeCy_6 in wasserfreiem wie in wasserhältigem Zustande rot gefärbt sind (vgl. dazu Brdička[1689]).

Hill und Howell[1191, 1395, 1563]) vertreten eine der Theorie von Hantzsch in mancher Hinsicht ähnliche Auffassung über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Kobaltverbindungen (vgl. auch S. 215, 216). Bedenken gegen die Ansicht von Hill, Howell findet man bei Bassett und Croucher[1690])

Die **Komplextheorie** rührt von Donnan und Bassett[569]) her (vgl. auch Donnan[637]), Rudorf[617]), ähnliche ältere Ansichten bei Engel[373])). Nach der Komplextheorie kommt die blaue Farbe der Kobaltlösungen Komplexanionen der Zusammensetzung $[CoCl_3]'$ oder $[CoCl_4]''$ zu, die rote Farbe soll dem $Co^{\cdot\cdot}$-Ion (hydratisiert oder wasserfrei) eigentümlich sein. In Lösungen handelt es sich also z. B. um das Gleichgewicht $Co^{\cdot\cdot}$ (rot) $+ 4\,Cl' \rightleftarrows [CoCl_4]''$ (blau).

Wenn demnach eine Kobaltsalzlösung auf Zusatz von HCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ blau wird, so deutet dies nach Donnan auf die Bildung der Komplexanionen, wenn $ZnCl_2$ oder $HgCl_2$ im Gegenteil die blaue Kobaltlösung rot färben, so ist dies darauf zurückzuführen, daß Zn und Hg ein größeres Bestreben zur Bildung komplexer Halogenionen ($[ZnCl_4]''$, $[HgCl_4]''$) besitzen als das Kobalt. Die Metalle übernehmen also das Halogen aus den blauen Kobaltkomplexen und lassen das rotgefärbte einfache Kobaltion zurück.

Liegt eine $CoCl_2$-Lösung vor, die keine fremden Salze enthält, so können nach dem Schema $2\,CoCl_2 \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + CoCl_4''$ ebenfalls Komplexe entstehen (Autokomplexbildung). Dies würde sich z. B. beim Lösen von $CoCl_2$ in Alkohol oder beim Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Salzes vollziehen. Die Lösung ist dann blau, weil die $[CoCl_4]''$-Ionen viel tiefer gefärbt sind als die $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Als Stütze der Komplextheorie läßt sich folgendes anführen: Es existieren blau bis grün gefärbte Doppelsalze vom Typus $R_2Hlg_2 \cdot CoHlg_2$, die zweifellos als Komplexsalze mit dem Komplexanion $[CoHlg_4]''$ anzusehen sind (R = Lithium, Pyridinium, Chinolinium, Chinaldinium; Hlg=Cl, Br, J, vgl. S. 261, 276, 288, 294).

Überführungsversuche haben ergeben, daß das Kobalt in den blauen HCl-sauren und alkoholischen $CoCl_2$-Lösungen zur Anode, in den roten Lösungen zur Kathode wandert (Donnan u. Mitarbb.[569])). Auch die Änderungen, denen die Überführungszahlen des Kobalts in der $CoBr_2$-Lösung bei Erhöhung der Konzentration, der Temperatur, Wechsel des Lösungsmittels erliegen, stimmen mit den Forderungen der Komplextheorie überein (Denham[720]), Mazzetti[1193, 1292]), vgl. auch S. 202).

Die Farbe der blauen Lösungen von $CoCl_2$ in Propylalkohol oder Aceton wird durch Zugabe von LiCl oder $CaCl_2$ sehr vertieft und zwar wird die maximale Farbtiefe bei Zusatz von 4 Molen LiCl auf 2 Mole $CaCl_2$ erreicht. Dies stimmt sehr gut mit der Annahme überein, daß das $CoCl_2$ in dem organischen Mittel nach dem Schema $2\,CoCl_2 \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + CoCl_4''$ (vgl. oben) dissoziiert sei. Durch das LiCl wird das $Co^{\cdot\cdot}$-Ion in $CoCl_4''$-Ion übergeführt, was eine Farbvertiefung der Lösung hervorrufen muß (Gróh[1235]), Gróh, Schmid[1391]), vgl. auch Brdička[1689])). Auch Löslichkeitsbestimmungen von LiCl in $CoCl_2$-haltigem Aceton, Leitfähigkeitsbestimmungen in LiCl-haltigen, acetonischen $CoCl_2$-Lösungen, Potentialmessungen und Überführungsversuche in diesen Lösungen ergeben Resultate,

die mit der Komplextheorie durchaus im Einklang stehen (Gróh[1235]), Gróh, Schmid[1391])).

Messungen der Diffusionskonstanten von salzsauren $CoCl_2$-Lösungen (Rona[1033]), vgl. S. 217), ferner Viskositäts-, Leitfähigkeits- usw. -Messungen an $CoCl_2$-Lösungen, die mit HCl, LiCl, NaCl, KCl oder $MgCl_2$ versetzt worden sind (Howell[1395]), Yajnik, Uberoy[1192]), vgl. S. 214), sprechen für das Vorhandensein von $CoCl_4''$-Ionen in diesen Flüssigkeiten als blaufärbendem Bestandteil (vgl. auch Mazzetti[1193, 1292])).

Weitere Versuchsdeutungen zugunsten der Komplextheorie vgl. bei Donnan u. Mitarb.[569]), Moore[655]), Denigès[1223, 1291]), Bhatnagar, Kapur[1938]), Job[1955]). Hinzuweisen ist auch auf die Löslichkeitsbestimmungen in den Systemen $CoCl_2$—$HgCl_2$—H_2O, $CoCl_2$—$CdCl_2$—H_2O, $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O und ähnliche, die später (S. 270ff.) mitgeteilt werden.

Gegenüber den vorstehenden günstigen Ergebnissen sind aber auch einige Tatsachen anzuführen, die starke Bedenken gegen die Ansicht von Donnan auslösen müssen: So hielt schon Hartley[598]) es durchaus nicht für sicher, daß die durch Salzsäure hervorgerufene Blaufärbung einer Kobaltchloridlösung auf derselben Ursache beruhe wie die durch Erwärmen oder durch Alkoholzusatz hervorgerufene Farbe. Die Absorptionsspektren der drei Lösungen sind in der Tat verschieden (vgl. S. 211).

Lewis[635, 656]) zeigte, daß die Blaufärbung von $CoCl_2$-Lösungen durch Metallchloride durchaus nicht in jenem Maße erfolgt, wie es die Komplexbildung erfordern würde. Ähnliches stellte Benrath[685, 719, 1397]) fest (vgl. S. 217).

Optische Untersuchungen sprechen nach Hantzsch und Shibata[831]) dagegen, daß die Rotfärbung der $CoCl_2$- und $Co(SCN)_2$-Lösungen durch $HgCl_2$ auf die Bildung von $[HgCl_4]''$ im Sinne von Donnan und Bassett zurückzuführen sei (vgl. aber S. 270).

Die Potentialmessungen von Denham und Pennycuick[1145]) (vgl. S. 218) zeigten, daß in den mit Al- oder Zn-Salzlösungen versetzten Kobaltsalzlösungen annähernd die gleiche $Co^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration vorhanden ist, trotzdem die eine Lösung blau, die andere rot gefärbt ist (vgl. jedoch Brdička[1689])).

Schließlich zeigte Hantzsch[1396]), daß die rote Lösung von $CoCl_2$ in Pyridin eine kaum nachweisbare elektrische Leitfähigkeit besitzt, also auch keine Kobaltionen enthält. Aber auch die nach dem Erhitzen blau gewordene Lösung leitet den Strom sehr schlecht, während sie nach Donnan ein sehr guter Leiter sein müßte, da das Kobalt in dieser Lösung völlig in $Co^{\cdot\cdot}$ (bzw. $[CoPy_4]^{\cdot\cdot}$) und $[CoCl_4]''$ dissoziiert sein müßte. Da auch andere von Hantzsch angeführte Gründe gegen die Donnansche Ansicht sprechen, kann diese in ihrer allgemeinen Form nicht aufrechterhalten werden.

Bassett und Croucher[1690]) veränderten die Komplextheorie deshalb in der letzten Zeit etwas, indem sie in Anlehnung an Hantzsch annehmen, daß die blaue Farbe der Kobaltlösungen außer durch komplexe Anionen auch durch undissoziierte Verbindungen, wie $\left[Co\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]$ hervorgerufen werden könne, doch sind damit nicht alle Bedenken gegen die Theorie beseitigt. Bassett und Croucher machen weiter den Versuch festzustellen, welche Elektronenübergänge innerhalb des Kobaltatoms für das Zustandekommen der roten, und welche für das Zustandekommen der blauen Farbe verantwortlich zu machen sind.

Literatur S. 508.

Eine Theorie, welche sowohl Dehydrationsvorgänge wie Komplexbildung als Ursache der Farbenänderung ansieht, rührt von Kotschubej[908]) her.

Weitere Theorien. Es seien noch zwei neue Anschauungen erwähnt, welche besondere Gesichtspunkte in Betracht ziehen.

Toporescu[1769]) fand, daß die blauen Lösungen von $CoCl_2$ in verschiedenen Alkoholen bei um so tiefererTemperatur rot werden, je kleiner die Dielektrizitätskonstante (DE) des Lösungsmittels ist (vgl. S. 250).

Stoffe, die die DE des Lösungsmittels erniedrigen, bewirken Blaufärbung, Stoffe, die sie erhöhen, Rotfärbung der Lösung. So wird die rotviolette Lösung von $CoCl_2$ in Methylalkohol durch Äthyläther blau, durch Harnstoff oder Glykokoll aber rein rot. Methylalkohol erniedrigt aber die DE, die beiden anderen Stoffe erhöhen sie. Die DE von Wasser wird durch Aceton, HCl, $CaCl_2$ erniedrigt, die Stoffe bewirken Blaufärbung, Harnstoff und Glykokoll verstärken die Rotfärbung, sie erhöhen die DE. $ZnCl_2$, $CdCl_2$ ändern die Farbe nicht, sie bewirken aber auch keine merkliche Änderung der DE.

Aus all dem wird geschlossen, daß die Farbenänderungen der $CoCl_2$-Lösungen Funktionen der DE des Lösungsmittels und infolgedessen Funktionen des Polymerisationsgrades des Lösungsmittels sind.

Inwieweit sich die Ansicht von Toporescu über die betrachteten Fälle hinaus als zutreffend erweisen wird, muß abgewartet werden, Hantzsch und Carlsohn[1348]) lehnen einen Zusammenhang zwischen Farbe und Dielektrizitätskonstante ab (vgl. S. 250).

Brdička[1689]) zieht die Theorie der Deformation der Ionenhüllen von Fajans[1146]) zur Erklärung des Farbenwechsels der Kobaltlösungen heran. Maßgebend für die Farbe der Kobaltsalze ist darnach nicht so sehr der Zustand des Kobaltatoms oder Ions, sondern der Deformationsgrad des mit dem Kobalt verbundenen Anions, oder der ihm koordinierten Atomgruppen.

So sind die wasserfreien Kobalthalogenide blau, weil die Deformation der Halogenidanionen groß genug ist, um eine Absorption im Rot, also blaue Farbe zu erzeugen. Wasserfreies $CoSO_4$ oder $Co(NO_3)_2$ sind rot, weil die wenig deformierbaren SO_4''- oder NO_3'-Ionen nicht imstande sind, Licht von sichtbaren Wellenlängen zu absorbieren. Werden Kobaltsalze gelöst und ist das Kobaltion vollständig hydratisiert, so sind die Anionen von dem starken elektrischen Feld des Kobaltkations entfernt und werden daher nur wenig deformiert. Die Lichtabsorption ist hier unabhängig von der Natur des Anions und hauptsächlich gegeben durch die Deformation der dem Kobalt koordinierten Wassermoleküle, welche eine Absorption im Grün verursachen, die Lösung also rosa erscheinen lassen. In gleicher Weise ist die rosa oder rote Farbe der festen Salzhydrate zu erklären. Konzentriert man die Lösungen der Kobalthalogenide, so treten die Halogenionen näher an das Kobaltion (evtl. unter Bildung von $[CoCl_4]''$) heran, werden deformiert, absorbieren also im Rot und die Lösung erscheint blau. Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die organischen Kobalthaloidlösungen anstellen. Ist das Kobaltion vollständig solvatisiert, so erscheint die Lösung rot, ist es unvollständig solvatisiert, so tritt das Haloidion in die innere Sphäre des Kobaltations (unter Pseudosalzbildung), wird deformiert und die Lösung erscheint blau.

In der Arbeit von Brdička werden noch manche andere Beispiele angeführt, um die Brauchbarkeit der neuen Betrachtungsweise darzutun. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß man auf diesem Wege der Lösung des lange erörterten Problems näher kommen wird.

Literatur S. 508.

Die einzelnen Kobaltoverbindungen

Kobalt(2)-fluorid, Kobaltofluorid

Das Kobaltofluorid ist in wasserfreiem Zustande bekannt, außerdem sind mehrere Hydrate beschrieben, von denen aber sehr wahrscheinlich nur das 4-Hydrat tatsächlich existiert.

Wasserfreies Kobaltofluorid, CoF_2, bildet sich nach Poulenc[385]) bei der Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff auf wasserfreies $CoCl_2$ in der Kälte, nach Ruff und Ascher[1565]) beim Erhitzen von Kobaltifluorid, CoF_3, im Wasserstoffstrom, an der Luft oder in einer Atmosphäre von NH_3, H_2S oder SO_2 (vgl. S. 442, 443).

Zur Darstellung von CoF_2 in reinem Zustande entwässert man das Tetrahydrat $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ im Vakuum und erhitzt allmählich bis zur Erweichungsgrenze von Weichglas (vgl. S. 225) (Birk und W. Biltz[1263])), oder schmilzt nach Poulenc[385]) wasserfreies $CoCl_2$ mit überschüssigem NH_4F. Es entsteht zunächst ein Doppelsalz $CoF_2 \cdot 2\,NH_4F$, das durch Waschen mit Alkohol von dem beigemengten Chlorammonium befreit und dann durch Erhitzen in einem indifferenten Gasstrom zerlegt wird. Das hinterbleibende Kobaltofluorid ist amorph, wird aber beim Erhitzen im Fluorwasserstoffstrom kristallin. Birk, Biltz[1263]) und Ruff[1502]) erhielten nach dem Verfahren von Poulenc gute Resultate, während Clark und Buckner[1073]) die Darstellung auf diesem Wege nicht gelang.

Bildungswärme vgl. unten S. 225 u. 226.

Physikalische Eigenschaften: Das Kobaltofluorid bildet rosenrote tetragonale Kriställchen, die dem Rutiltypus (Raumgruppe D_{4h}^{14}) angehören. Für die Dimensionen der 2 Mole enthaltenden Elementarzelle werden folgende Werte in Å-Einheiten angegeben:

a	c	c/a	
4,70	3,18	0,676	Goldschmidt und Mitarbeiter[1295])
4,695	3,193	0,680	Ferrari[1296])

Das Volumen der Elementarzelle beträgt demnach 70,38 Å^3 (Ferrari). Einzelne kristallographische Daten über das nach Poulenc dargestellte Fluorid finden sich bei de Schulten[814]). Über die Voraussage der Kristallstruktur des Kobaltofluorides aus seiner Farbe vgl. Howell[1395]).

Dichte (pyknometrisch bestimmt) = 4,43 (Poulenc[385])), 4,45 (Clark, Buckner[1073])), D_{25}^{4} = 4,460 (Biltz[1263, 1399])); D (aus den röntgenographischen Daten berechnet) = 4,574 (Ferrari[1296])), = 4,55 (Ruff, Ascher[1565])).

Beim Erhitzen schmilzt Kobaltfluorid bei einer bisher nicht bestimmten Temperatur (über 1000° [1399])) und siedet nach Ruff und Ascher[1565]) zwischen 1100 und 1200°.

Magnetismus: Eine von Cabrera und Duperier[1768]) durchgeführte Untersuchung ergab, daß das CoF_2 dem Gesetz von Curie-Weiss zwischen 291° und 536° abs. folgt (vgl. S. 55); für das Verhältnis der Suszeptibilitäten (χ) gilt $\chi_{293}/\chi_T = 0{,}002611\,T + 0{,}2351$.

Die Löslichkeit in Wasser ist S. 225 angegeben. In Alkohol, Äther, Benzol ist das Salz unlöslich.

Chemisches Verhalten: Der thermische Zerfall des CoF_2 ist nach Messungen von Jellinek und Rudat[1470]) äußerst geringfügig. Die Autoren berechneten den Zersetzungsdruck p_{F_2} von CoF_2 auf Grund einer Untersuchung der Reaktion $CoF_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HF$, deren Gleichgewichtskonstante p^2_{HF}/p_{H_2} in Verbindung mit der Dissoziationskonstanten von HF-Gas die Größe p_{F_2} liefert (Tab. 81).

Tabelle 81

Gleichgewichtskonstante p^2_{HF}/p_{H_2} und Dampfdruck von CoF_2[1470])

T absol		573	673	773	873
$\log p^2_{HF}/p_{H_2}$	=	— 3,53	— 1,96	— 0,77	+ 0,44
$\log p_{F_2}$	=	—53,45	—44,61	—38,03	—32,68

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme $Co + F_2 = CoF_2 +$ 160,7 kcal für 300—600° C.

Wasserstoff reduziert in der Wärme zu Metall. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $CoF_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HF$ sind in Tab. 81 angeführt. Auch beim Erhitzen im NH_3-Gas entsteht metallisches Kobalt. Erhitzen an der Luft oder im Wasserdampfstrom liefert Kobaltoxyd, in H_2S-Gas oder mit Schwefel Kobaltsulfid, in HCl-Gas Kobaltchlorid (Poulenc[385])), (Ruff, Ascher[1565])). Jellinek und Koop[1566]) bestimmten Gleichgewichtskonstante K und Wärmetönung Q der Reaktion $CoF_2 + 2\,HCl\,(Gas) \rightleftarrows CoCl_2 + 2\,HF + Q$. Für $K = p_{HF}/p_{HCl}$ ergab sich bei 588° abs. K = 0,40, bei 805° abs. K = 0,73. Q wurde zu —5,190 kcal berechnet.

Br, J, P (rot), As, C, Cu, Fe, geben beim Erhitzen mit CoF_2 keine sichtbare Reaktion, Na, Mg, Al reagieren heftig unter Feuererscheinung, Si, Zn unter Erglühen (Ruff, Ascher). Schmelzen mit Alkalikarbonat liefert CoO und Alkalifluorid. Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure greifen in der Kälte langsam, in der Wärme rascher an (Poulenc[385])), Essigsäure (12%ig) verhält sich ähnlich; konzentrierte Alkalilauge liefert eine blaue, fluorhaltige Lösung und einen roten Bodenkörper (Ruff, Ascher[1565])).

Kobaltofluorid-Hydrate

4-Hydrat, $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$, scheidet sich ab, wenn man $CoCO_3$ mit starker Flußsäure behandelt, oder die Lösung von $Co(OH)_2$ in 10%iger Flußsäure mit Alkohol fällt.

Rosarote Mikrokristalle; $D^{25}/_{4^0} = 2{,}192$ (Biltz, Rahlfs[1399])). Beim Erhitzen an der Luft läßt sich das Hydrat nicht unzersetzt entwässern. Bei etwa 200° tritt bereits Fluorverlust ein, bevor die letzten Anteile Wasser entwichen sind (Costachescu[815])), Kurtenacker, Hey[1951])). Nach Birk und Biltz[1263]) erhält man vollkommen analysenreines, wasserfreies CoF_2, wenn man das 4-Hydrat im Hochvakuum 10 Stunden über H_2SO_4 bei 150°, dann 20 Stunden über P_2O_5 bei 300° und schließlich bis zur Erweichungsgrenze von Weichglas erhitzt.

In Wasser ist das 4-Hydrat wenig löslich. 100 cm³ der gesättigten Lösung enthalten nach Costachescu[815]) bei Zimmertemperatur (?) 1,331 g CoF_2, nach Kurtenacker, Hey[1951]) bei 20° 1,36 g CoF_2, nach Carter[1567]) bei 25° 1,415 g CoF_2. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die wäßrige Lösung unter Abscheidung von Hydrolyseprodukten. Die Lösung in Flußsäure ist bis zur Siedetemperatur beständig (Berzelius[8]), Kurtenacker, Hey[1951])). Löslichkeit L in 4%iger Flußsäure in Gew.-Proz. bei den Temperaturen t° C:

t	20	40	50	80	90	100
L	3,35	3,48	3,60	3,90	4,61	5,43

Literatur S. 508.

Der Bodenkörper besteht bis 100° aus $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ (Kurtenacker, Hey[1951]).

Mit steigender HF-Konzentration nimmt die Löslichkeit des Kobaltfluorides rasch zu. Bei 20° enthält eine Lösung von 11,5 Gew.-% HF 5,9 Gew.-% CoF_2, eine Lösung von 13,5 Gew.-% HF 9,6 Gew.-% CoF_2. Bodenkörper ist auch hier $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ (Kurtenacker, Hey[1951]).

In Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten ist das Salz unlöslich, mit Pyridin geht es quantitativ in eine Additionsverbindung über (Costachescu[815]).

Nach Costachescu[815]) soll beim Eindunsten einer Lösung von frisch dargestelltem Kobalthydroxyd in 40%iger Flußsäure im Vakuum über Schwefelsäure eine zweite Form von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ in großen granatroten, rhombischen Oktaedern entstehen. Von anderer Seite ist diese Form nicht beobachtet worden.

3-Hydrat, $CoF_2 \cdot 3\,H_2O$, soll nach Clark und Buckner[1073]) entstehen, wenn man die Lösung von $CoCO_3$ in wäßriger Flußsäure auf dem Wasserbade rasch bis zur Kristallisation konzentriert. Das Salz wird mit Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet. Kleine rosarote Kristalle von der Dichte 2,583, die ihr Wasser erst beim Erhitzen auf 300° im Stickstoffstrom verlieren.

Birk, Biltz[1263]), Kurtenacker, Hey[1951]) konnten das Trihydrat nicht erhalten, sondern gewannen an seiner Stelle immer das Tetrahydrat oder Zersetzungsprodukte wechselnder Zusammensetzung.

2-Hydrat, $CoF_2 \cdot 2\,H_2O$, vermutete Berzelius[8]) in der rosenroten Kristallrinde, die er beim Verdunsten einer Lösung von $CoCO_3$ in wäßriger Flußsäure erhielt. Er analysierte das Salz aber nicht, sondern schloß auf die Zusammensetzung aus der Analyse des gleichartig hergestellten Kupfersalzes. Nach Tananajew[1749a]) soll das Dihydrat entstehen, wenn man die Lösung von $CoCO_3$ in HF auf ein kleines Volumen eindampft, den Rückstand mit Alkohol dekantiert, mit Alkohol auswäscht und dann im Vakuum über Schwefelsäure trocknet. Von anderer Seite wurde das Dihydrat nicht beobachtet.

Kobaltofluoridlösung

Die *Bildungswärme* des gelösten Kobaltofluorides ergibt sich aus der von Petersen[327]) bestimmten Wärmetönung der Reaktion: $CoCl_2 \cdot aq + 2\,AgF \cdot aq = CoF_2 \cdot aq + 2\,AgCl + 32{,}0$ kcal unter Zugrundelegung der von Wartenberg[1297]) neu bestimmten Werte für Bildungs- und Lösungswärme der Fluorwasserstoffsäure zu: $Co + F_2 = CoF_2 \cdot aq + 172{,}8$ kcal.

Die Neutralisationswärme der Reaktion $Co(OH)_2 + 2\,HF \cdot aq = CoF_2 \cdot aq$, beträgt 26,49 kcal (Petersen[327])).

Absorptionsspektrum vgl. S. 208.

Die spez. *magnetische Massensuszeptibilität* des gelösten Kobaltofluorides wurde von Liebknecht und Wills[521]) bei 18° zu $\chi = 107{,}10^{-6}$ bestimmt (molekulare Suszeptibilität = 0,01037).

Molekulare elektrische Leitfähigkeit μ (ohne Temp.-Angabe) nach Costachescu[815]):

v =	100	500	1000	Liter/Mol
μ =	158,7	184,0	191,9	Ω^{-1}.

Basisches Kobaltofluorid entsteht nach Berzelius[8]) beim Kochen von $CoF_2 \cdot aq$ mit Wasser oder beim Behandeln von wäßriger Fluorwasserstoffsäure mit überschüssigem $CoCO_3$ als blaßrotes Pulver. In Analogie zu dem gleichartig entstehenden Kupfersalz schreibt Berzelius der Verbindung die Formel $2\,CoO \cdot 2\,CoF_2 \cdot H_2O$ zu.

Literatur S. 508.

Saures Kobaltfluorid, $CoF_2 \cdot 5\,HF \cdot 6\,H_2O$, soll nach Böhm[639]), Edmister, Cooper[1035]), Fichter, Wolfmann[1298]), Birk[1400]), Jones[1568]) beim Eindunsten der flußsauren Lösungen von Kobaltfluorid kristallisieren. Untersuchungen von Kurtenacker, Hey[1951]) (vgl. auch Goßner[657])) haben aber ergeben, daß das vermeintliche saure Salz nichts anderes ist als Kobaltsilikofluorid, $CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O$, (vgl. S. 400). Das saure Kobaltfluorid existiert nicht.

Doppelsalze des Kobaltofluorides

Natrium-Kobaltfluorid, $NaF \cdot CoF_2 \cdot H_2O$, entsteht nach Wagner[298]) aus den Lösungen der Komponenten als rosenrotes, feinkristallinisches Pulver. Kurtenacker, Hey[1952]) erhielten auf diesem Wege und beim Erwärmen von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ mit gesättigter NaF-Lösung auf etwa 50° Produkte von der Zusammensetzung $CoF_2 \cdot 1{,}07$—$1{,}08$ NaF (wasserfrei). Es ist nicht sichergestellt, ob ein Doppelsalz vorliegt, oder ob es sich um Mischkristalle handelt.

Kalium-Kobaltofluoride. — **$2\,KF \cdot CoF_2$** (wasserfrei), bildet sich nach Poulenc[385]), wenn man Kobaltchlorid mit KHF_2 zunächst etwa eine Stunde auf 220° erhitzt und die Temperatur nach dem Aufhören der starken HF-Entwicklung auf etwa 750° erhöht, bis die Masse ruhig schmilzt. Die Schmelze wird schließlich zur Entfernung des KCl mit Alkohol ausgekocht.

Granatrote quadratische Kristallblättchen (nähere kristallographische Angaben bei de Schulten[814])) von der Dichte 3,22, die sich in Wasser leicht, in Methyl- und Äthylalkohol wenig, in Amylalkohol und Benzin nicht lösen. Fluorwasserstoff-, Salz- und Salpetersäure lösen, Schwefelsäure zersetzt unter Entwicklung von HF. Mit Ammoniak entsteht nach und nach eine rote Lösung. An der Luft auf höhere Temperatur erhitzt, entsteht Kobaltoxyd und Kaliumfluorid. Wasserstoff reduziert zu Kobaltmetall. Beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten tritt Zersetzung in Kobaltoxyd und Alkalifluorid ein (Poulenc[385])).

$KF \cdot CoF_2 \cdot H_2O$ soll nach Wagner[298]) beim Mischen der Lösungen von CoF_2 und KF als rosa gefärbter Niederschlag ausfallen. Wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergibt, existiert aber in dem System CoF_2—KF—H_2O kein bestimmtes Doppelsalz.

System CoF_2—KF—H_2O. Die Lösungsgleichgewichte in diesem System wurden von Kurtenacker und Hey[1952]) bei 20 und 50° untersucht. Tab. 82 enthält einen Auszug aus den Zahlenergebnissen:

Tabelle 82

Löslichkeitsisothermen im System CoF_2 — KF — H_2O[1952])

Temp.	Zusammensetzung nach Gewichts-Prozenten: Lösung		Rückstand		Feste Phase
	CoF_2	KF	CoF_2	KF	
20°	0,86	1,2	30,5	0,75	$CoF_2 \cdot 4\,H_2O$
	0,18	1,6	48,2	28,7	Mischkristalle
	0,013	13,8	34,1	29,6	Mischkristalle
	0,005	20,8	31,3	33,2	Mischkristalle
	—	26,7	31,0	37,7	Mischkristalle
	—	32,6	33,8	43,7	Mischkristalle
50°	0,012	4,3	39,9	28,5	Mischkristalle
	0,005	11,0	31,1	27,5	Mischkristalle
	—	23,2	24,6	32,2	Mischkristalle
	—	35,8	23,8	43,3	Mischkristalle

Literatur S. 508.

In Fig. 68 ist die Isotherme von 20⁰ eingezeichnet. Der Bodenkörper besteht längs der Kurve AB aus dem Hydrat $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$, von B angefangen zu höheren KF-Konzentrationen tritt eine Änderung im Bodenkörper ein. Es bildet sich aber kein reines Doppelsalz, sondern, wie der parallele Verlauf der Restlinien (Fig. im Original) zeigt, eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

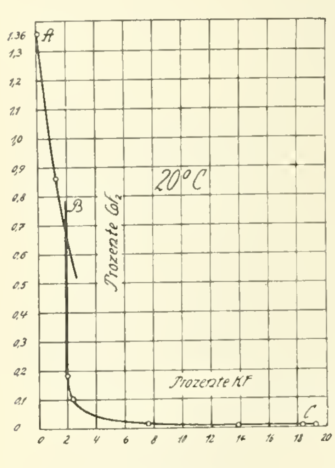
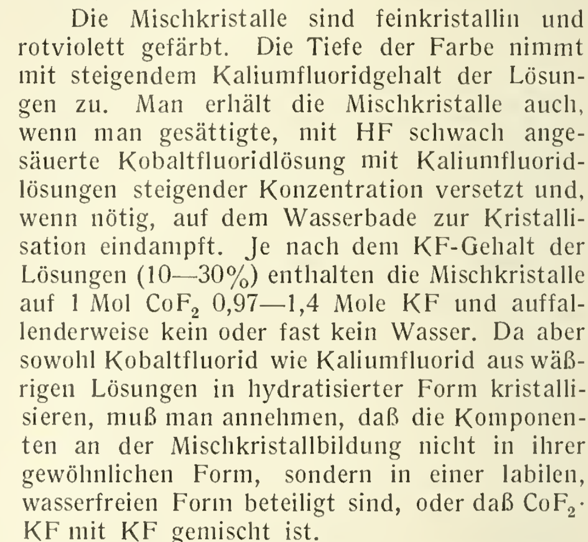


Fig. 68.
System CoF_2—KF—H_2O bei 20⁰.



Die Mischkristalle sind feinkristallin und rotviolett gefärbt. Die Tiefe der Farbe nimmt mit steigendem Kaliumfluoridgehalt der Lösungen zu. Man erhält die Mischkristalle auch, wenn man gesättigte, mit HF schwach angesäuerte Kobaltfluoridlösung mit Kaliumfluoridlösungen steigender Konzentration versetzt und, wenn nötig, auf dem Wasserbade zur Kristallisation eindampft. Je nach dem KF-Gehalt der Lösungen (10—30%) enthalten die Mischkristalle auf 1 Mol CoF_2 0,97—1,4 Mole KF und auffallenderweise kein oder fast kein Wasser. Da aber sowohl Kobaltfluorid wie Kaliumfluorid aus wäßrigen Lösungen in hydratisierter Form kristallisieren, muß man annehmen, daß die Komponenten an der Mischkristallbildung nicht in ihrer gewöhnlichen Form, sondern in einer labilen, wasserfreien Form beteiligt sind, oder daß $CoF_2 \cdot$ KF mit KF gemischt ist.

Ammonium-Kobaltfluorid, $2\,NH_4F \cdot CoF_2$, ist wasserfrei und als Hydrat bekannt.

Wasserfreies $2\,NH_4F \cdot CoF_2$ entsteht nach Poulenc[385]) beim Zusammenschmelzen von wasserfreiem $CoCl_2$ mit einem Überschuß an NH_4F oder beim Einwerfen von wasserhaltigem Kobaltfluorid in geschmolzenes NH_4F. Zur Entfernung des Chlorammoniums oder Fluorammoniums wird die Schmelze mit Alkohol ausgekocht.

Violettes, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver, das sich beim Erhitzen in inaktivem Gas auf dunkle Rotglut unter Verflüchtigung von NH_4F und Rücklassung von CoF_2 zersetzt (s. S. 224).

Dihydrat, $2\,NH_4F \cdot CoF_2 \cdot 2\,H_2O$, wurde von Wagner[298]) aus den Lösungen der Komponenten erhalten, nach Helmolt[402]) scheidet es sich beim Erhitzen von frisch gefälltem Kobaltohydroxyd mit neutraler Ammonfluoridlösung ab, Böhm[639]) erhielt es, indem er eine Lösung von $Co(OH)_2$ in überschüssiger Flußsäure mit konzentriertem Ammoniak übersättigte und die Flüssigkeit mehrere Wochen unter ständigem Absaugen der darüber befindlichen Luft stehen ließ.

Nach Kurtenacker und Hey[1952]) fällt das Doppelsalz aus, wenn man die siedende, mit HF schwach angesäuerte Kobaltfluoridlösung in heiße 30%ige Ammonfluoridlösung gießt, außerdem bildet es sich, wenn $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ mit 30%iger Ammonfluoridlösung etwa 14 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt wird. Über den Existenzbereich im System CoF_2—NH_4F—H_2O vgl. unten.

Rosa gefärbte mikroskopische Kriställchen, nach Helmolt tetragonale Täfelchen, nach Böhm treppenförmig gelagerte Würfel. Wenig Wasser zersetzt unter Abscheidung von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$, in genügend Wasser tritt vollkommene Lösung ein. Verdünnte Salzsäure löst, konzentrierte zersetzt unter Bildung von Kobaltchlorid. Glas wird von dem Salz mit der Zeit angegriffen.

Literatur S. 508.

System CoF_2—NH_4F—H_2O. Die Lösungsgleichgewichte in diesem System wurden von Kurtenacker und Hey[1952]) bei 20° und 50° C untersucht. Die Tab. 83 enthält einen Auszug aus den Zahlenergebnissen.

Tabelle 83
Löslichkeitsgleichgewichte im System CoF_2—NH_4F—H_2O[1952])

Temp. °C	Zusammensetzung d.Lsg.Gew.-% CoF_2	NH_4F	Feste Phase	Temp. °C	Zusammensetzung d.Lsg.Gew.-% CoF_2	NH_4F	Feste Phase
20	0,34	2,9	$CoF_2 \cdot 4H_2O$ (Kurve AB in Fig. 69)	50	0,4	3,6	$CoF_2 \cdot 4H_2O$
	0,21	9,7					
					0,08	14,5	
	0,08	12,4	$2NH_4F \cdot CoF_2 \cdot 2H_2O$ (Kurve BC)		0,03	22,6	
	0,015	20,8			0,014	27,6	$2NH_4F \cdot CoF_2 \cdot 2H_2O$
	0,009	34,3			0,013	29,5	

In Fig. 69 ist die Löslichkeitskurve bei 20° graphisch dargestellt, für 50° ergibt sich ein ganz ähnliches Diagramm. Der Übergangspunkt B von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ in das Doppelsalz liegt für 20° und für 50° bei Lösungskonzentrationen von etwa 10% NH_4F.

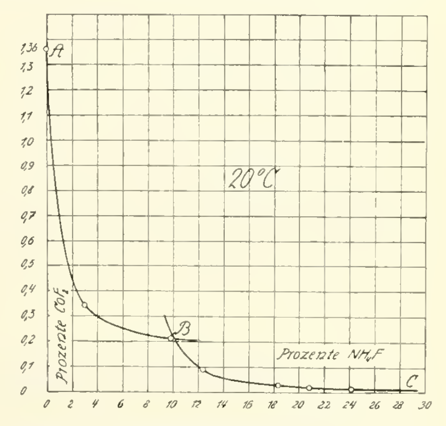


Fig. 69. System CoF_2—NH_4F—H_2O bei 20°.

Doppel- und Komplexsalze des CoF_2 mit Fluoriden mehrwertiger Metalle werden meist aus den Lösungen der Komponenten gewonnen, aus denen sie entweder freiwillig ausfallen oder durch Eindunsten zur Kristallisation gebracht werden. Falls die Einzelfluoride nicht zugänglich sind, löst man die Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate in Flußsäure. Die Salze 9 und 10 werden durch Sättigen von H_2SiF_6 bzw. H_2TiF_6 mit $CoCO_3$ dargestellt. Das Vanadinsalz 5 entsteht außer aus der Lösung der Komponenten auch bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine Lösung von $CoCO_3$ und V_2O_5 in Flußsäure. Zunächst scheidet sich dabei das Doppelsalz 6 ab. Auf Grund ihrer Isomorphiebeziehungen (vgl. z. B. dieses Handbuch IV, 1, 2, S. 511) werden die meisten dieser Verbindungen als Kobaltosalze komplexer Fluoro-Metallsäuren betrachtet; wo nähere Angaben fehlen, sind die Verbindungen als Doppelsalze formuliert.

1. **$CoF_2 \cdot MnF_3 \cdot 4\,H_2O$**, nähere Angaben fehlen (Christensen[299])).

2. **$CoF_2 \cdot AlF_3 \cdot 7\,H_2O$**, rötlich weiß, wenig löslich in verd. und konz. HF (Weinland, Köppen[529])).

3. **$CoF_2 \cdot CrF_3 \cdot 7\,H_2O$**, dunkelgrüne Kristalle, bis 100° beständig, bei 200° Wasser abgebend (Petersen[328])) (vgl. ds. Hdb. IV, 1, 2, S. 74).

4. **$CoF_2 \cdot FeF_3 \cdot 7\,H_2O$**, vgl. Bd. IV/3, 2, B 161.

5. **$CoF_2 \cdot VF_3 \cdot 7\,H_2O$**, monokline Prismen, feucht dunkelgrün, trocken bräunlich, bis 100° beständig, bei 170° wasserfrei (Petersen[328]), Piccini, Giorgis[347])) (vgl. ds. Hdb. III, 3, S. 711).

Literatur S. 508.

6. **$CoF_2 \cdot VOF_2 \cdot 7\,H_2O$**, Prismen, im durchfallenden Licht flaschengrün, im reflektierten violett. Bei 160° wasserfrei (Piccini, Giorgis[347]) (vgl. ds. Hdb. III, 3, S. 726).

7. **$CoF_2(CeF_4)_2 \cdot 7\,H_2O$** hellrosa, kristallinisch, in reinem Wasser leicht zersetzlich (Rimbach, Kilian[747]).

8. **$CoF_2 \cdot MoO_2F_2 \cdot 6\,H_2O$**, dunkelrot, trigonal, isomorph mit Salz 9 und 11, hinterläßt bei raschem Erhitzen Co-Oxyd, bei langsamem Erhitzen Co-Molybdat; D = 2,093 (Delafontaine[162]), Goßner[657]) (vgl. ds. Hdb. IV, 1, 2, S. 551 ff.).

9. **$CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O$**, blaßrote Rhomboeder, trigonal, näheres S. 400.

10. **$CoTiF_6 \cdot 6\,H_2O$**, rote hexagonale Säulen, in Wasser leicht löslich, verliert bei 100—110° 3 Mole Wasser, bei höherer Temperatur auch HF. D = 2,059 (Engelskirchen[599]), Goßner[733a]).

11. **$CoSnF_6 \cdot 6\,H_2O$**, trigonale Kristalle, D = 2,394 (Goßner[657]); D = 2,604 (Topsøe[198]) (s. Nr. 8).

12. **$Co_5Nb_3F_{25} \cdot 5\,HF \cdot 28\,H_2O$**, dunkelrote, prismatische Kristalle (Santesson[217]).

13. **$Co(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$**, lange rote Nadeln, an der Luft zerfließlich, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Alkohol-Äther weniger löslich. Bei 70—80° wasserfrei (Funk, Binder[1299]), Wilke-Dörfurt, Balz[1401]).

14. **$Co(BeF_4) \cdot 7\,H_2O$**, rosenrote Kristalle, isomorph mit $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$; $D^{30}/_{4^0}$ = 1,867. Über H_2SO_4 werden 4 H_2O, bei 100° 5 H_2O abgegeben (Rây[1870]).

15. **$Co(BeF_4) \cdot 6\,H_2O$**, der Farbe nach ähnlich und isomorph mit $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$; $D^{30}/_{4^0}$ = 1,891 (Rây[1870]).

16. **$CoK_2(BeF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$**, kleine Kriställchen, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz und mit den Doppelsulfaten $Me^I_2SO_4 \cdot Me^{II}SO_4 \cdot 6\,H_2O$ (Rây[1863]).

17. **$Co(NH_4)_2(BeF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$**, große rote Kristalle, $D^{30}/_{4^0}$ = 1,821; über H_2SO_4 wird nur wenig H_2O abgegeben, bei 100° wird das Salz wasserfrei; Isomorphie wie bei Salz 16 (Rây[1863]).

Kobalt(2)-chlorid, Kobaltochlorid,

seine Hydrate, Solvate und Doppelverbindungen

(Übersicht: $CoCl_2$, wasserfrei, S. 230; Hydrate von $CoCl_2$ S. 234; wäßrige $CoCl_2$-Lösung, S. 240; $CoCl_2$ und nicht wäßrige Lösungsmittel, S. 248; Doppelsalze von $CoCl_2$, S. 259.)

Wasserfreies Kobaltochlorid, $CoCl_2$

Bildung und Darstellung

Fein verteiltes Kobaltmetall entzündet sich beim Erwärmen im Chlorstrom und verbrennt zu $CoCl_2$ (Davy[2b]). Rose[20]). Durch Sublimation des Chlorierungsproduktes läßt sich reines Kobaltchlorid gewinnen (vgl. z. B. A. Werner[467]).

Kobaltoxyde werden beim Erhitzen im Chlorgas allmählich in Chlorid übergeführt. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Reduktionsmitteln rascher, z. B. wenn man in einem Gemenge von CO und Cl_2 oder in CCl_4-Atmosphäre erhitzt (Quantin[311]), ferner im Cl_2-S_2Cl_2-Strom (Bourion[760a]) oder bei C-Zusatz (Wasmuht[1737]); vgl. auch bei $FeCl_3$ in Bd. IV/3, 2, B 162, sowie in diesem Band S. 319.

Kobaltsulfid geht in Chlorgas in Chlorid über (Fellenberg[36a]).

Zur Darstellung von $CoCl_2$ geht man von Purpureokobaltchlorid oder meist von den Kobaltchloridhydraten aus.

Purpureokobaltchlorid hinterläßt beim Glühen (am besten in HCl) $CoCl_2$ (Leison[184]), Biltz[886])), das aber nur dann absolut rein ist, wenn das Erhitzen in Quarzgefäßen vorgenommen worden ist (Baxter und Coffin[658]), vgl. auch [528])), sowie auch „Atomgewicht", S. 18.

Die Kobaltchloridhydrate werden beim Erhitzen über etwa 110—120° wasserfrei. Meist erhitzt man auf 130—150° (vgl. z. B. Wyrouboff[370]), Bersch[163]), Hantzsch und Schlegel[1347]), Rimbach und Weitzel[841]), Hieber, Mühlbauer[1637])). Nach Potilitzin[280]) tritt beim Erhitzen der Hydrate an der Luft (schon bei 120°) teilweise Zersetzung unter Bildung von Oxyd bzw. basischem Salz ein. Um jede Spur von diesem zu vermeiden, erhitzt man im trockenen Chlorwasserstoffstrom, nach Clark, Quick und Harkins[1036]) auf 160—170°, nach Crut[1171]) auf 450° (vgl. auch Jones und McMaster[688])).

Physikalische Eigenschaften

Bildungswärme s. S. 238.

Für die *freie Bildungsenergie* F von in trockenem Chlorwasserstoff geschmolzenen $CoCl_2$ berechneten Devoto und Guzzi[1513]) aus den Polarisationsspannungen E folgende Zahlen:

t	750	800	850	900	° C
E	0,948	0,914	0,882	0,860	Volt
F	43620	42180	40700	39600	cal

Für dem Schmelzpunkt (724°) ergibt sich (aus der hier nicht wiedergegebenen Kurve) E = 0,93 V.

Farbe: Das Kobaltchlorid erscheint in sehr dünnen Schichten farblos, in Schichtdicken von etwa 1 mm und darüber blaßblau. Die blaue Farbe wird daher wahrscheinlich nicht durch eine Eigenabsorption des Kristallgitters bedingt, sondern durch andersartige in das Gitter eingesprengte Absorptionszentren (Fesefeldt[1639])), vgl. S. 290.

Kristallform und -gitter: Das Kobaltchlorid kristallisiert im rhomboedrischen System; Raumgruppe D_{3d}^5. Über die Elementarrhomboeder lassen die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Ferrari[1402, 1403]) keine eindeutige Aussage zu. Während Ferrari ein pseudokubisches Elementarrhomboeder mit der Kante a = 10,02 Å und 16 Molekeln annimmt, haben Ferrari, Celeri u. Giorgi[1569]) ein Elementarrhomboeder mit a = 7,05 und dem Rhombenwinkel $\alpha = 60°$ in Erwägung gezogen. Pauling[1570]) kommt (unter Verwendung von Ferraris Messungen an dem mit $CoCl_2$ isomorphen $CdCl_2$) zu einem Elementarrhomboeder mit nur einer Molekel; a = 6,14 Å und $\alpha = 33°36'$. Vgl. ferner V. M. Goldschmidt[1295]).

Das Salz ist isomorph mit $MgCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$ (Ferrari), $InCl_2$, $RuCl_2$, $RhCl_2$, $PdCl_2$, $IrCl_2$, $PtCl_2$ (Pauling).

Dichte: $D_{4°}^{25} = 3,348$ (Baxter, Coffin, Hines[658])), = 3,356 (Clark, Quick und Harkins[1036])), = 3,367 (W. Biltz und Birk[1118])), im Mittel also 3,357. Die aus den röntgenographischen Daten berechneten Werte liegen höher, nämlich bei 3,43 (Ferrari[1403])) bzw. 3,485 (Ferrari, Celeri, Giorgi[1569])).

Für den *Dampfdruck p* von $CoCl_2$ fand C. G. Maier[1237]) (Auszug):

t° C =	633,8	699,2	771,4	850,0	931,7	1013,5	1051,9	1091,6
p mm Hg =	6,4	22,6	60,4	118,0	251,4	554,3	768,2	1083,7

Literatur S. 508.

Aus dieser Dampfdruckkurve ergeben sich für die Verdampfungswärme bei 730° C: 155 cal/g, bei 1049° (Sdp.): 232 cal/g.

In einer HCl-Atmosphäre läßt sich das $CoCl_2$ bei 500° zu lockeren Kristallflittern sublimieren, welche farblos sind, aber durch eine Spur Wasser zu einem rosa gefärbtem Pulver zerfallen[1036]). Über die Sublimation im Hochvakuum vgl. Biltz, Birk[1118, 1120]). Ältere Angaben über Sublimation bei Fellenberg[36a]), Gorgeu[295]), Winkler[343a]).

Der *Schmelzpunkt* des in HCl-Atmosphäre erhitzten $CoCl_2$ liegt bei 722—724° (Ferrari und Baroni[1471]), Devoto und Guzzi[1513]), Ferrari, Celeri und Giorgi[1569])), bei 735 ± 7° (Bassett, Bedwell[1772])).

Der *Siedepunkt* ergibt sich aus der Dampfdrucklinie (760 mm) zu 1049° C[1237]).

Das *Absorptionsspektrum* des wasserfreien $CoCl_2$ zeigt nach Russell[257, 260]) im Rot Absorption bis $\lambda = 656$ mμ, dann 2 Bänder bei 630—578, 541—522 mμ und schließlich Absorption von 507 mμ an.

Im Ultraviolett existiert nach Fesefeldt[1639]) eine Absorptionsbande mit dem Maximum bei etwa 225 mμ.

Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum vgl. S. 220.

Magnetismus: Die wichtigsten Messungen der Suszeptibilität sind bereits in Tab. 16 (S. 63) zusammengestellt; daselbst findet man auch die Temperaturbereiche, in denen das Curie-Weisssche Gesetz gilt, sowie die daraus sich ergebenden „Curiepunkte" und Magnetonenzahlen nebst deren theoretischen Beziehungen.

Einige der dort erwähnten Zahlenreihen mögen (im Auszug) noch mitgeteilt werden: Honda und Ishiwara[907, 940]) fanden

t^0 C =	—180,3	—140,3	—81,4	—16,7	+4,7	+24,8	90,6	215,2	527,2	686,1
$\chi \cdot 10^6$ =	403,0	236,4	151,1	108,9	98,1	90,5	72,9	52,7	30,3	24,7

Ziemlich übereinstimmend hiermit lauten die Zahlen (Mittelwerte) von Theodoridès[1032]):

t^0 C =	15,5	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	575
$\chi \cdot 10^6$ =	99,3	87,9	74,5	64,7	57,1	50,8	46,1	41,7	37,9	34,6	31,8	29,8	28,8

Klemm, Schüth[1910, 1967]) fanden ebenfalls ungefähr übereinstimmend

t^0 C =	20	220	400
$\chi \cdot 10^6$	95,0	52,0	37,0

Unterhalb der in Tab. 16 angegebenen berechneten Curiepunkte (—253° bis —226°) sollte nach der Theorie (S. 57) das paramagnetische $CoCl_2$ ferromagnetisch werden. Tatsächlich fanden Woltjer und K. Onnes[1233]) in flüssigem Wasserstoff χ abhängig von der Feldstärke $\mathfrak{H}$:

$\mathfrak{H} \cdot 10^{-3}$ =	3,3	6,6	9,9	12,9	17,3	20,2	21,6	Oe
(20,4° K) $\chi \cdot 10^5$ =	152	182	200	208	217	223	225	
(14,4° K) $\chi \cdot 10^5$ =	138	168	191	204	213			

Es nimmt jedoch (im Gegensatz zu ferromagnetischen Stoffen) χ mit wachsender Feldstärke zu und nähert sich einem Grenzwert (vgl. auch Gorter, de Haas, van der Handel[1767, 1843])). Unterhalb 20,4° K ändert sich χ bei allen Feldstärken mit der Temperatur nicht mehr, wohl aber bleibt die Abhängigkeit von der Feldstärke bestehen; es wurde gefunden[1233]):

bei 2,3° K							
$\mathfrak{H} \cdot 10^{-3}$ =	2,2	5,2	7,7	10,1	13,6	17,3	17,9
$\chi \cdot 10^5$ =	118	175	205	223	230	238	241

Über die magnetischen Eigenschaften des Kobaltchlorides im adsorbierten Zustande haben Bhatnagar, Mathur und Kapur[1472]) Untersuchungen angestellt.

Literatur S. 508.

Das geschmolzene $CoCl_2$ leitet den elektrischen Strom seht gut (Hampe [325a])). Zersetzungsspannung vgl. S. 231.

Löslichkeit: Kobaltchlorid zieht an feuchter Luft Wasser an, indem es unter Rotfärbung zunächst in das 2-Hydrat und dann langsamer in die höheren Hydrate übergeht (Potilitzin[280]), Bersch[163]), Seyewetz, Brissaud[1749])). In Wasser ist es demnach sehr leicht und unter starker Wärmeentwicklung löslich (vgl. S. 238). Es ist aber bis etwa 120° neben wäßriger Lösung nicht beständig, sondern hydratisiert sich.

In Alkohol, Azeton, Pyridin und vielen anderen organischen Lösungsmitteln ist das Kobaltchlorid leicht löslich. Näheres vgl. S. 248.

Chemische Eigenschaften

Thermischer Zerfall und Reduktion durch Wasserstoff: Der thermische Zerfall des Kobaltchlorides in seine Bestandteile nach der Gleichung $CoCl_2 = Co + Cl_2$ ist nach Jellinek und Uloth[1300]) äußerst geringfügig. Die Autoren berechneten den Chlordampfdruck über $CoCl_2$, p_{Cl_2} aus den Gleichgewichtskonstanten $\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}$ der Reaktion $CoCl_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HCl$, unter Benutzung der bekannten Dissoziationskonstanten $K = p_{Cl_2} \cdot p_{H_2}/p^2_{HCl}$ von HCl-Gas ($p_{Cl_2}(Atm) = Kp^2_{HCl}/p_{H_2}$):

Tabelle 84

Gleichgewichtskonstanten p_{HCl}/p_{H_2} und Dampfdruck p_{Cl_2} von $CoCl_2$

t° C	=	400	500	600
p_{HCl}/p_{H_2}	=	0,110	0,800	4,40
$\log p^2_{HCl}/p_{H_2}$	=	+ 0,037 — 2	+ 0,551 — 1	+ 0,555
$\log p_{Cl_2}$	=	— 17,02	— 13,63	— 11,18

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsisochore (Tab. 84) sind von Jellinek u. Uloth[1300]) nach einem dynamischen Verfahren bestimmt. Bei 445° hat Crut[1171]) unter wechselndem Druck die Isotherme der Reaktion $CoCl_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HCl$ ermittelt.

Von dem Autor sind die Gasdrucke p in mm Hg und die zugehörigen Prozentgehalte des Gases an HCl angegeben. Um einen Vergleich mit den Messungen von Jellinek, Uloth zu ermöglichen, sind in der Tabelle weiter die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten $\log p^2_{HCl}/p_{H_2}$ berechnet (Drucke in Atmosphären).

Tabelle 85

Teildrucke von HCl und Gleichgewichtskonst. d. Rk.: $CoCl_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HCl$ bei 445°

p mm Hg	=	672,9	656,5	522,5	475,2	340,0
% HCl	=	27,4	28,6	31,5	32,1	42,2
$\log p^2_{HCl}/p_{H_2}$	=	— 1,038	— 1,005	— 1,002	— 1,023	(— 0,861)

Das Mittel von $\log p^2_{HCl}/p_{H_2}$ liegt unter Weglassung des letzten Wertes, der herausfällt, bei — 1,017, während sich aus den Zahlen von Jellinek, Uloth für die Temperatur 445° C durch Interpollation — 1,282 ergibt.

Aus obigen Messungen leitet Crut unter Benutzung der Reaktionswärme 32000 cal die Gleichung der Reaktionsisochore $\log p^2_{HCl} \cdot P/p_{H_2} = -32000/4{,}571\,T + 10{,}9$ ab (P = Gesamtdruck in Atm.).

Weitere Versuche über die Reduktion von Kobaltchlorid durch Wasserstoff vgl. bei de Carli[1172]), s. ferner S. 88.

Beim *Erhitzen des Kobaltchlorides an der Luft* tritt eine Zersetzung ein, die auf eine Wechselwirkung mit dem Luftsauerstoff und evtl. vorhandenem Wasser-

dampf zurückzuführen ist und die zur Bildung von Kobaltoxyd unter Entwicklung von Chlor bzw. Chlorwasserstoff führt (vgl. unten und bei Co_3O_4 S. 471). Doch macht sich die Zersetzung erst bei längerem Erhitzen auf 400° bemerkbar[1036]. In einer Atmosphäre von trockenem Chlorwasserstoffgas läßt sich das Kobaltchlorid unzersetzt bis zu viel höheren Temperaturen erhitzen, wofür oben Beispiele angeführt sind.

Über die Umsetzung mit Sauerstoff haben Jellinek und Rudat[1301]) eine Untersuchung angestellt. Unterhalb 600° C verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung $3\,CoCl_2 + 2\,O_2 \rightleftarrows Co_3O_4 + 3\,Cl_2$. Oberhalb 600° ist unter den Reaktionsprodukten auch CoO vorhanden, da sich bei dieser Temperatur Co_3O_4 in CoO und O_2 zu zersetzen beginnt (vgl. S. 473). Die der vorstehend angeschriebenen Reaktion entsprechenden Gleichgewichte wurden zwischen 300 und 600° durch Erhitzen von $CoCl_2$ im Sauerstoffstrom und Bestimmung des Chlors in dem Gase untersucht. Durch graphische Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit = 0 wurden folgende Zahlen für den Chlorgehalt der Gasphase über $CoCl_2$ erhalten:

t° C =	300	350	400	500	600
Vol.-% Cl_2 =	1,12	1,0	1,9	11,3	47,0

Aus den vorstehenden Zahlen lassen sich die Gleichgewichtskonstanten $p^3_{Cl_2}/p^2_{O_2}$ berechnen, die wieder die Wärmetönung der Reaktion zu ermitteln gestatten. Für die Wärmemenge bei der Verwandlung von $CoCl_2$ in $\frac{1}{3}\,Co_3O_4$ bei etwa 400° ergibt sich — 15,5 kcal, während sich aus bekannten thermochemischen Daten in befriedigender Übereinstimmung — 12,0 kcal bei Zimmertemperatur berechnet.

Von flüssigem *Schwefelwasserstoff* wird $CoCl_2$ nicht angegriffen (Ralston und Wilkinson[1473])). Beim Schmelzen mit *Phosphor* bildet sich Kobaltphosphid und PCl_3 (Rose[23])). Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt HCl.

Über die Einwirkung von $CoCl_2$ auf Organomagnesiumverbindungen vgl. Kondyrew und Fomin[942]).

Kobaltchlorid ist ebenso wie Kobaltoxyd ein wirksamer Katalysator der Kohlehydrierung (Hlavica[1464])).

Über die Auslöschwirkung auf ZnS-Phosphore vgl. Curie, Saddy[1884]).

Konstitution: Nach Bassett und Croucher[1690]) sind in dem Kobaltchloridkristall die Chloratome nicht ionisiert, sondern an das Kobaltatom durch Kovalenzen gebunden.

Hantzsch und Carlsohn[1348]) fassen das Kobaltchlorid als assoziiertes Pseudosalz auf, das durch Wasser oder andere Lösungsmittel zuerst in Solvate vom Typus $[CoCl_2A_2]$ (blau) und schließlich in echte Komplexsalze von der Formel $[CoA_6]Cl_2$ (rot) übergeführt wird (vgl. S. 219).

Hydrate des Kobaltochlorides

In der Literatur sind fünf verschiedene Hydrate beschrieben, von denen aber nur drei, nämlich das 6-, 2- und 1-Hydrat tatsächlich existieren dürften. Das 6-Hydrat ist das wichtigste und bestuntersuchte. Im folgenden wird demnach zuerst das 6-Hydrat behandelt.

6-Hydrat, $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, ist die Form, in der „Kobaltchlorid" in den Handel kommt. Es entsteht aus den niederen Hydraten durch Wasseraufnahme an der Luft und wird gewonnen, indem man die wäßrige $CoCl_2$-Lösung bis zur Kristalli-

sation eindampft und dann abkühlt; unterhalb etwa 50° scheiden gesättigte Lösungen 6-Hydrat ab. Nach Bersch[163]) besitzt die blaue, bei 111° siedende Lösung des Kobaltchlorides die Zusammensetzung des 6-Hydrates und erstarrt beim Abkühlen vollständig als solches. Mit dieser Angabe stimmen die Löslichkeitsbestimmungen von Étard[364]) (s. S. 238) annähernd überein; dieser fand in der bei 112° siedenden Lösung 52,3% $CoCl_2$, während $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ 54,6% $CoCl_2$ verlangt.

Bildungswärme vgl. S. 238.

Das Hydrat bildet rote Kristalle des monoklinen Systems (Marignac[261])), a : b : c = 1,4788 : 1 : 0,9452 (Brooke[10]), Groth[659])); a : b : c = 1,4573 : 1 : 0,9445, β = 57°46′ (Mügge[674a])).

Dichte $D^{20°} = 1{,}924$ (Clark, Quick, Harkins[1036]); $D^{24°} = 1{,}898$ (Favre, Valson[212]), = 1,917 (Goßner[733a])), = 1,84 (Bödeker[118])).

Schmelzpunkt: Nach Ausweis der Löslichkeitslinie schmilzt $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ nicht kongruent; die von Potilitzin[280]) bei etwa 54°, von Chatillon[1232]) bei 55° gefundene Schmelzerscheinung (unter Blaufärbung) entspricht dem Übergang $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightarrow CoCl_2 \cdot 4\,H_2O$ + Lsg.; dies hat Hantzsch[1347]) richtig erkannt, aber seine Umwandlungstemp. (35°) ist zu niedrig.

Der *Dampfdruck* beträgt bei 20° 4,0, bei 40° 14,9 mm Hg (Lescoeur[349])).

Das *Absorptionsspektrum* des 6-Hydrates wird verschieden beschrieben. Nach Vogel[329]) löscht das Salz das Rot bis 656 mμ stark aus, schwächer das Gelb und Grün zwischen 590 und 486 mμ, weiter das Indigo von 460 mμ an. Nach Russell[257, 260]) herrscht Absorption bis 672 mμ, dann folgen 2 Bänder bei 590—519, 503—489 mμ. Nach Boehlendorff[348]) besteht das Spektrum aus 3 Bändern bei 584—525, 512—507, 502—494 mμ. Quantitative Messungen scheinen nicht vorzuliegen.

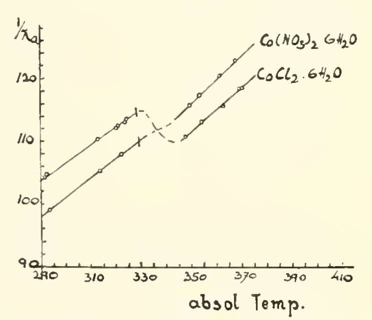


Fig. 70. Magnetische Suszeptibilität von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ nach Welo[1572]).

Über die *X-Strahlenabsorption* vgl. Tycho E: son Aurén[982]). Nach Stelling[1883]) gibt das Salz eine K-Absorptionskante bei 4384,3 X.E. (vgl. S. 220).

Die *magnetische Suszeptibilität* (χ) wurde von Chatillon[1232]) und Welo[1572]) in Abhängigkeit von der Temperatur in festem und „geschmolzenen" Zustande (s. Schmelzpunkt) untersucht. Welos Messungen sind in Fig. 70 dargestellt; sehr ähnlich in ihrem allgemeinen Verlauf sind auch die von Chatillon gefundenen Zahlen:

t =	— 79	0	15	40	135,2	153,5	183,5	197,3	208,5
$\chi \cdot 10^6$ =	+ 59,58	43,85	41,75	38,68	30,55	29,23	27,17	26,38	25,73

Es wird demnach die Abhängigkeit der $1/\chi_a$-Werte (Atomsuszeptibilität) von T für den festen wie für den „geschmolzenen" Zustand durch je eine Gerade dargestellt (Curie-Weiss-Gesetz: $\chi_a\,(T - \Theta) = C$, vgl. S. 55). Nach Welo gilt für festes $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$: $\chi_a\,(T + 74) = 3{,}48$, für die Schmelze: $\chi_a\,(T - 25) = 2{,}87$. Chatillon fand für Θ (Curiepunkt) im ersten Fall — 30° abs., im zweiten Fall + 14° abs.; das sind natürlich nur Rechengrößen (vgl. die theoretischen Beziehungen bei „Kobaltatom", S. 57).

Literatur S. 508.

Löslichkeit: Über die Löslichkeit in Wasser und die Existenzgebiete im System $CoCl_2$—H_2O vgl. S. 238, im System $CoCl_2$—HCl—H_2O vgl. S. 259, in den Systemen $CoCl_2$—Metallchlorid—H_2O vgl. S. 260 ff.

Lösungswärme s. Tab. 86, S. 238.

In Alkohol ist das Hydrat leicht löslich und kristallisiert aus der Lösung beim Einengen im Vakuum unverändert wieder aus. In 100 Teilen absoluten Äthers lösen sich 0,291 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ (Bödtker[472]).

Wasserabgabe, Dampfdruck: $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ ist an feuchter Luft zerfließlich (Seyewetz, Brissaud[1740]), bei gewöhnlicher Temperatur wird daher an der Luft kein Wasser abgegeben (Potilitzin[280]). Über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 45—50° bildet sich allmählich das 2-Hydrat, bei höherer Temperatur das 1-Hydrat und schließlich unter teilweiser Zersetzung das wasserfreie Salz (vgl. Mills[171]), Potilitzin[280]), Wyrouboff[370]), Hantzsch, Schlegel[1347]), sowie S. 231. Abweichende Angaben bei Bersch[163]).

Bestimmungen des Dampfdruckes und Umwandlungspunktes bei „Gleichgewichte", S. 239.

$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ wird auch durch Alkohole entwässert, und zwar reagieren die verschiedenen Alkohole in folgender Reihenfolge mit abnehmender Geschwindigkeit: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Amylalkohol. Glyzerin und Glykol sind wenig wirksam (Rakusin[1809]). Über Effloreszenzen von $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, die sich beim Stehen der alkoholischen Lösungen bilden, vgl. Rakusin[1862]).

Konstitution: Der roten Farbe entsprechend schreibt man dem 6-Hydrat ziemlich allgemein die Konstitutionsformel $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ zu. Diese Formel wird durch die Messungen der Röntgenabsorptionsspektren von Stelling[1883]) bestätigt (vgl. auch S. 219). Die blaue Schmelze soll nach Bassett und Croucher[1690]) die undissoziierte Verbindung $[Co(H_2O)_2Cl_2]$ enthalten. Wegen der Fähigkeit der Kobaltchloridhydrate, Aquosäuren zu bilden, vgl. S. 247.

4-Hydrat, $CoCl_2 \cdot 4\ H_2O$, soll nach Bersch[163]) beim Erhitzen des $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ auf 116° in Form von pfirsichblütroten, zerfließlichen Kristallen entstehen. Auch Neuhaus[1694]) behauptet, das 4-Hydrat als rote, monoklin-prismatische Kristalle, $D^{22°} = 2{,}216$ bei der Entwässerung des 6-Hydrates erhalten zu haben. Nähere Angaben über die Darstellung, ebenso Analysendaten fehlen aber.

Stortenbeker[441]) vermutet das 4-Hydrat in den violetten Mischkristallen, die unter gewissen Bedingungen im System $CoCl_2$—$MnCl_2$—H_2O als Bodenkörper auftreten (s. S. 274).

Potilitzin[280]), Engel[373]), Lescoeur[349]), Derby, Ingve[962]), Clark, Quick, Harkins[1036]), Foote[1147]), Hantzsch und Schlegel[1347]) u. a. konnten das 4-Hydrat aber nicht erhalten, so daß seine Existenz zumindest sehr zweifelhaft ist (vgl. auch S. 239, 240).

2-Hydrat, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$: Das Hexahydrat geht beim Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum allmählich in das Dihydrat über (Bersch[163]), Potilitzin[280]), Mills[171]), Sabatier[330]), Hantzsch, Schlegel[1347]). Zur Darstellung entwässert man das 6-Hydrat bei 45—50° über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei die Umwandlung in einigen Stunden erfolgt (Lescoeur[349]), Potilitzin[280]), Clark, Quick, Harkins[1036]), Neuhaus[1694]). Es scheidet sich oberhalb etwa 50° aus den gesättigten wässerigen Lösungen aus, vgl. „Gleichgewicht", S. 238. In gut ausgebildeten Kristallen fällt das 2-Hydrat aus einer bei — 20° mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Kobaltchloridlösung aus (Bassett, Croucher[1690]).

Dunkelviolettes, feinkristallinisches Pulver (Clark, Quick, Harkins[1036]), Benrath[1397])), nach Bassett und Croucher[1690]) schlanke, purpurrote Prismen mit schiefen Endflächen, nach Neuhaus[1694]) tief blaurote bis fast blaue, feine nadelförmige bis blättchenartige monokline oder trikline Kriställchen mit dem mittleren Brechungsindex $n = 1{,}66$. Weitere kristallographische Angaben, sowie Debye-Scherrer-Aufnahmen bei Neuhaus[1694]). Möglicherweise tritt $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 2 verschiedenen Formen auf[1347, 1396]), worauf die Unterschiede in der Beschreibung deuten; vgl. jedoch unten bei „Konstitution".

Bildungswärme s. Tab. 86, S. 238.

Dichte $D^{20°} = 2{,}477$ (Clark, Quick, Harkins[1036])), $D^{22°} = 2{,}42 \pm 0{,}02$ (Neuhaus[1694])). Das Salz läßt sich schwer pulvern, es zeigt plastisches Verhalten (Neuhaus[1694])). An der Luft geht es unter Wasseraufnahme allmählich in das Hexahydrat über. Bei kurzem Erhitzen auf 100° bleibt es unverändert, bei längerem Erhitzen bildet sich das Monohydrat (Potilitzin[280])). Dampftension nach Lescoeur[349]) bei 20° unter 1,3, bei 100° etwa 85 mm Hg.

Löslichkeit. In Wasser ist das Salz leicht löslich, Zahlenausgaben hierüber und Existenzgebiete in den Systemen $CoCl_2$—H_2O S. 238, $CoCl_2$—HCl—H_2O S. 259, $CoCl_2$—LiCl—H_2O S. 262. Lösungswärme s. Tab. 86, S. 238.

100 g Azeton lösen bei 0° 17,16 g, bei 25° 17,06 g $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (Laszczynski[422])).

In trockenem HCl-Gas bleibt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, wird aber, mit einigen Tropfen Wasser versetzt, durch das HCl-Gas sofort blau (Engel[373])).

Konstitution: Bassett und Croucher[1690]) nehmen an, daß das Dihydrat aus Doppelmolekeln von der Formel $[Co(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}\,[CoCl_4]''$ bestehe. Da das Kation nach der Annahme der Autoren (s. S. 221) rot, das Anion blau gefärbt ist, so steht die Formel mit der violetten Farbe des Salzes gut in Einklang. Für die Existenz eines blauen isomeren Dihydrates, das von Bersch[163]) und Hantzsch[1347, 1396]) angenommen worden ist (vgl. S. 219), haben Bassett und Croucher[1690]) keine Anhaltspunkte gefunden (vgl. dazu auch Potilitzin[280])).

1,5-Hydrat, $CoCl_2 \cdot 1{,}5\,H_2O$, soll nach Ditte[262]) beim langsamen Einleiten von HCl-Gas in eine bei 12° gesättigte Lösung von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und darauffolgenden Kühlen in Form dunkel blauvioletter Nadeln ausfallen. Von anderen Autoren ist das 1,5-Hydrat nicht beobachtet worden. Es ist möglich, daß Ditte das 2-Hydrat in Händen hatte, das, wie oben angegeben, unter ganz ähnlichen Umständen entsteht.

1-Hydrat, $CoCl_2 \cdot 1\,H_2O$, wird aus den höheren Hydraten durch anhaltendes Erwärmen auf 80—100° gewonnen (Potilitzin[280]), Wyrouboff[370]), Hantzsch, Schlegel[1347])), ferner durch Eindampfen ihrer absolut-alkoholischen Lösung bis zum Verjagen des Alkohols (Potilitzin[280]), Engel[373])), schließlich durch Einleiten von HCl-Gas in eine bei 35° gesättigte Lösung von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in konzentrierter Salzsäure und anschließendes Kühlen (Ditte[262])).

Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung gewonnen, bildet das Monohydrat violette, nadelförmige, seidenglänzende Kristalle, die in dicken Schichten in der Längsrichtung blau erscheinen. An der Luft verlieren sie ihren Seidenglanz und werden unter Wasseraufnahme rosenrot (Potilitzin[280]), Engel[373])). Bei einstündigem Erhitzen auf 95° bleibt das Salz unverändert, erst bei 110—120° tritt unter teilweiser Bildung von Oxyd Umwandlung in das wasserfreie Salz ein (Potilitzin[280])). Den Magnetismus eines Produktes mit 1,3 H_2O hat Chatillon[1232]) gemessen.

Tabelle 86

Thermochemie des Kobaltochlorides und seiner Hydrate:

Bildungswärmen:

[Co] + 2HCl · aq = $CoCl_2$ · aq + H_2 + 16,18 kcal (Thomsen[224])
[Co] + 2HCl · 8,8 aq = $CoCl_2$ · 17,6 aq + H_2 + 13,4 kcal (Biltz, Holverscheit[1178])
[Co] + (Cl_2) = [$CoCl_2$] + 76,48 kcal (Thomsen[224])
[Co] + (Cl_2) + H_2O = $CoCl_2$ · aq + 94,820 kcal (Thomsen[224])
$Co(OH)_2$ + 2HCl · aq = $CoCl_2$ · aq + 21,14 kcal (Thomsen[224, 227])

Hydratationswärmen:

[$CoCl_2$] + 6H_2O (flüssig) = [$CoCl_2$ · 6H_2O] + 21,19 kcal (Thomsen[224, 227, 272])
[$CoCl_2$] + 2H_2O (fest) = [$CoCl_2$ · 2H_2O] + 5,7 kcal (Sabatier[330])
[$CoCl_2$] + 4H_2O (fest) = [$CoCl_2$ · 6H_2O] + 6,95 kcal (Sabatier[330])

Lösungswärmen:

[$CoCl_2$] + 400H_2O = $CoCl_2$ · aq + 18,34 kcal (18°) (Thomsen[224, 227])
[$CoCl_2$ · 2H_2O] + 300—600 H_2O = $CoCl_2$ · aq + 9,85 kcal (Sabatier[330])
[$CoCl_2$ · 6H_2O] + 400 H_2O = $CoCl_2$ · aq — 2,85 kcal (Thomsen[227, 272]).

Heterogene Gleichgewichte der Kobaltchlorid-Hydrate

Die Löslichkeitsgleichgewichte sind von Étard[364]) untersucht worden. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die niedrigen Temperaturen sind auch Bestimmungen von Rüdorff[196]) in die Tabelle einbezogen.

Tabelle 87

Löslichkeit von $CoCl_2$-Hydraten in Wasser

t° C	g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.	Bodenkörper, Autor	t° C	g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.	Bodenkörper, Autor
— 2,05	4,96	Eis (Rüdorff[196])	—22	24,7	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Étard[364])
— 4,50	9,10		— 4	28,0	
— 7,35	12,60		7	31,2	
—10,35	15,60		11	31,3	
—13,8	18,20		12	32,5	
—16,8	20,46		25	34,4	
			34	37,5	
			41	39,8	
			45	41,7	
			49	46,7	
			56	48,4	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (Étard[364])
			78	48,8	
			94	50,5	
			96	51,2	
			112	52,3	

In Fig. 71 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Längs des Kurvenstückes AB bildet Eis den Bodenkörper, AB ist also die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch steigende Zusätze von Kobaltchlorid. Der kryohydratische Punkt B (etwa — 22,5°) ist experimentell nicht bestimmt worden. Zwischen B und C bildet sehr wahrscheinlich das Hydrat $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ den Bodenkörper, dann folgt zwischen C und D die Löslichkeitskurve des 2-Hyrdates. Bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen der Farbe der Lösung und der Form der Löslichkeitskurve. Zwischen — 22 und + 25° steigt die Löslichkeit

Literatur S. 508.

des 6-Hydrates linear an, die Lösung ist hier rein rosa gefärbt. Von 25° an nimmt die Löslichkeit rascher zu, die Lösung wird immer tiefer violett gefärbt. Von dem Umwandlungspunkt des 6-Hydrates in das 2-Hydrat bei etwa 50° an nimmt die Löslichkeit wieder linear zu, die Lösung ist hier rein blau gefärbt.

Anhaltspunkte für die Existenz von Hydraten mit weniger als 6 und mehr als 2 Molen Wasser hat Étard bei seinen Untersuchungen nicht gefunden.

Die Löslichkeit des Kobaltchlorides bei einzelnen Temperaturen wurde auch von anderen Autoren bestimmt; die folgende Tabelle enthält einige Zahlenwerte, die, wie man sieht, meist mit den Werten von Étard befriedigend stimmen:

Tabelle 88

Temperatur ° C	g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.	Autor	Temperatur ° C	g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.	Autor
0	30,2	Engel[331])	25	36,3—36,4	Benrath[1397])
0	31,66	Foote[1147])	25	35,67	Foote[1404])
0	29,50	Bassett[1935])	25	35,87	Bassett[1690, 1935])
20	34,98	Mazzetti[1304])	40	40,96	Bassett[1935])
20	34,86	Benrath[1397])	60	48,84	Clendinnen[1101])
25	36,08	Osaka, Yaginuma[1474])	80	49,5	Bassett[1935])
			98	51,93	Benrath[1397]).

(vgl. ferner Guthrie[218]), Ditte[262])).

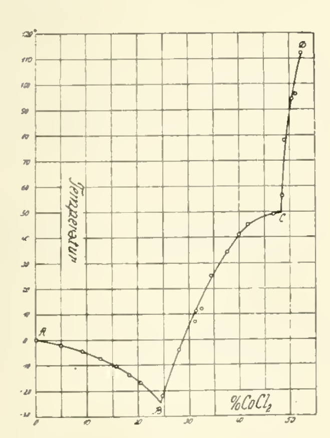


Fig. 71. Löslichkeiten im System $CoCl_2$—H_2O.

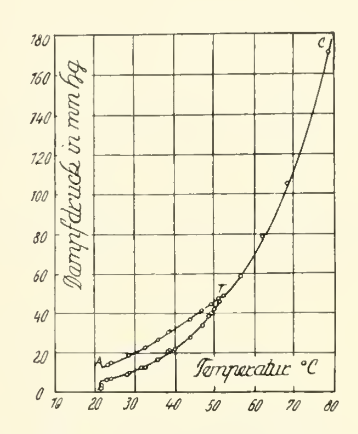


Fig. 72. Dampfdrucke im System $CoCl_2$—H_2O nach Derby, Ingve[962]).

Dampfdrucke von Kobaltchlorid-Hydrat und seinen Lösungen

Derby und Yngve[962]) untersuchten die Gleichgewichtsverhältnisse im System $CoCl_2$—H_2O durch Messung der Dampfspannung über gesättigten Lösungen von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Außerdem wurde die Dissoziationsspannung des ersten gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 72 graphisch dargestellt. In der Tab. 89 sind die Dampfspannungen in Intervallen von 5 zu 5° wiedergegeben, wie sie sich durch graphische Interpolation aus den experimentell ermittelten Zahlen ergeben. t ist die Temperatur in ° C, p die Dampfspannung über den gesättigten Lösungen, p′ die Dissoziationsspannung von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, beide in mm Hg:

Literatur S. 508.

Tabelle 89

Dampfdruck von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CoCl_2$-Lösungen

t° C	p	p'	t° C	p
20,0	11,8	5,4	55,0	54,7
25,0	15,3	7,2	60,0	60,2
30,0	19,7	10,2	65,0	91,0
35,0	25,1	14,9	70,0	114,2
40,0	31,3	21,2	75,0	144,8
45,0	38,7	29,6	80,0	178,5
50,0	45,9	41,9		
52,25	48,6	48,6		

Aus Fig. 72 ergibt sich, daß zwischen 20 und 52,25°, also längs AT unter der gesättigten Lösung das 6-Hydrat, oberhalb dieser Temperatur längs der Kurve TC das 2-Hydrat den Bodenkörper bildet. BT ist die Tensionskurve im System $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$—$CoCl_2 \cdot 2\ H_2O$. Sie schneidet die Dampfspannungskurve der gesättigten Lösung im Umwandlungspunkt. Ebensowenig wie die Untersuchungen von Étard ergeben auch diese Versuche einen Anhaltspunkt für die Existenz des Kobaltchlorid-4-Hydrates.

Übrigens stellten schon Müller-Erzbach[300]) und Lescoeur[349]) fest, daß die Dampfspannung von $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ bei 12—14° nahezu unverändert bleibt, bis das Salz 4 Moleküle Wasser abgegeben hat. Sobald die Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot 2\ H_2O$ erreicht ist, sinkt die Dampfspannung plötzlich sehr stark. An feuchter Luft stellt sich die ursprüngliche Dampfspannung bald wieder her.

Der Übergangspunkt von 6- in 2-Hydrat, der sich aus der Löslichkeitslinie (s. oben) zu etwa 50°, aus der Dampfdrucklinie zu 52,25° ergibt, wurde von Chatillon[1232]) zu 55°, von Potilitzin[280]) zu etwa 50° bestimmt.

Über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Dampfspannung der gesättigten Lösung bei 100° vgl. Prud'homme[1305]). Über die Existenz der Hydrate des Kobaltchlorides im System $CoCl_2$—HCl—H_2O vgl. S. 259.

Wässerige Lösung des Kobaltchlorides

Die Lösung erhält man außer durch Auflösen von $CoCl_2$ und seinen Hydraten durch Behandeln der Oxyde, Hydroxyde, des Karbonates mit Salzsäure, durch Lösen des Metalles in Salzsäure oder Königswasser usw.

Physikalische Eigenschaften

Thermochemische Daten vgl. S. 238.

Molekulargewicht s. S. 251.

Dichte:

Nach Franz[197]) (umger. v. Bein, Landolt-Börnstein: Tab. I, 386)

g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.:	2	4	6	8	10	12
$D^{17,5}/4°$:	1,0185	1,0382	1,0581	1,0780	1,0982	1,1212
g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.:	14	16	18	20	22	24
$D^{17,5}/4°$:	1,1444	1,1694	1,1960	1,2227	1,2528	1,2829

Tabelle 90
Dichte von $CoCl_2$-Lösungen nach verschiedenen Autoren

g-Mole $CoCl_2$ im Liter	g $CoCl_2$ in 100 g Lsg.	$D^{25}/_{4^0}$ nach Wagner [273, 350]*)	$D^{17,5^0}$ nach Jones [690, 636]	$D^{18}/_{18^0}$ nach Heydweiller [1049]	$D^{20}/_{20^0}$ nach Jones, Pearce [691]
0,010	0,13				1,00116
0,025	0,32				1,00305
0,050	0,64				1,00607
0,0625	0,81	1,0058			
0,075	0,96				1,00919
0,100	1,28				1,01239
0,125	1,61	1,0144			
0,128	1,64		1,0135		
0,250	3,16	1,0286		1,0290	1,03049
0,320	4,01		1,0358		
0,500	6,15	1,0571		1,0578	1,05492
0,511	6,29		1,0561		
0,750	8,92				1,09118
1,000	11,69		1,1088	1,1138	1,11847
1,500	16,68			1,1684	1,17502
2,000	21,28		1,2195	1,2221	1,23637
2,500	25,54		1,2723		
2,760	27,52		1,3030		

*) Es ist nicht sicher feststellbar, ob die Zahlen $D^{25}/_4$ oder $D^{25}/_{25}$ bedeuten.

Weitere Angaben über die Dichte von Kobaltchloridlösungen findet man u. a. bei Favre und Valson[212]), Quincke[288]), Engel[315, 331]), Oxley[840]), Bromer[553]), Brant[1064]), Cabrera[960]).

Für die Temperatur des Dichtemaximums fanden Lussana und Bazzolo[387]) folgende Werte (Dichtemaximum des Wassers bei 4,05⁰):

g $CoCl_2$ in 100 g Lösung	0,28	0,55
Temperatur d. D. M.	3,90⁰	3,28⁰

Bezeichnet man mit δ die Differenz zwischen der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser (3,96⁰) und der Temperatur des Dichtemaximums der Kobaltchloridlösung vom Gehalt p %, so ist nach Dreyer[749]) $\varepsilon = \frac{\delta}{p}$ fast unabhängig von p, wie die folgenden Zahlen zeigen:

p = g $CoCl_2$ in 100 g Lösung =	0,883	1,828	1,859
δ =	1,09	2,36	3,68
ε =	1,23	1,29	1,29

Die obigen Zahlen von Lussana und Bazzolo stimmen mit dieser Regel nicht zusammen.

Innere Reibung: Wagner[350]) bestimmte die spezifische Zähigkeit η/η_0 von Kobaltchloridlösungen bei 25⁰ (bezogen auf Wasser $\eta_0 = 1$):

g-Äquiv. $CoCl_2$ im Liter:	0,125	0,25	0,5	1
η/η_0:	1,0232	1,0482	1,0975	1,2041

Weitere Messungen zwischen 15⁰ und 45⁰ bei Wagner[273]).

Eingehende Messungen der absoluten Zähigkeit η in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration liegen von Mazzetti[1193]) vor (Konz. = g-Aeq · $CoCl_2$/l):

Literatur S. 508.

Tabelle 91

Absolute Zähigkeit von $CoCl_2$-Lösungen[1193])

Konz.	t° C	η	Konz.	t° C	η	Konz.	t° C	η
	13,1	0,01278		13,3	0,01476		13,7	0,01648
0,251	34,2	0,00821		34,1	0,00951	2,006	34	0,01044
	45,7	0,00662	1,254	45,8	0,00766		45,7	0,00850
	59	0,00516		59	0,00610		59	0,00675
	13,5	0,01306		13,4	0,01515		13,3	0,01835
0,501	34,2	0,00853	1,504	34,2	0,00975	2,507	34,6	0,01138
	45,6	0,00692		45,7	0,00796		45,7	0,00941
	59	0,00540		59	0,00636		59	0,00748
	13,5	0,01346		13,3	0,01574		13,2	(0,05983)
0,752	34,3	0,00881	1,755	34,2	0,01004	7,631	34,4	0,03303
	45,4	0,00725		45,7	0,00819		45,7	0,02548
	59	0,00570		59	0,00654		59	0,01911

Weitere Viskositätsmessungen bei Howell[1395, 1563]) vgl. auch S. 214.

Oberflächenspannung α einer Lösung von 120 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$/Liter wurde von Howell[1395]) bei 20° zu $\alpha = 74{,}36$ dyn/cm bestimmt (vgl. auch S. 214).

Padoa und Tabellini[914]) bestimmten die Tropfengewichte einer n/1-$CoCl_2$-Lösung nach der Methode von Morgan[721]).

Temperatur ° C	30	40	50
Tropfengew. in mg	86,180	83,846	81,522

Die Oberflächenspannung der $CoCl_2$-Lösung wird durch magnetische Felder bis zu 20000 Gauß nicht beeinflußt (Auer[1695])).

Über den *inneren Druck* der Kobaltchloridlösung vgl. Tammann[1475]).

Für den ***Diffusionskoeffizienten*** k (in cm²/Tag) des Kobaltchlorides aus seiner wäßrigen Lösung in reines Wasser werden folgende Werte angegeben:

g-Äquiv. $CoCl_2$/Liter	t ° C	k	Autor
2,04	10	0,46	Schuhmeister[249])
0,0127	18	0,669	Rona[1033])
0,0063	18	0,595	Rona[1033])
0,00606	18	0,606	Rona[1033])

Dampfdruck (p): Tab. 92 enthält einen Auszug aus den von Geller[817]) ermittelten Werten:

Tabelle 92

Dampfdruck p von $CoCl_2$-Lösungen

g $CoCl_2$/100 g H_2O	t ° C	p in mm Hg	g $CoCl_2$/100 g H_2O	t ° C	p in mm Hg
6,450	24,35	21,43	12,90	15,60	12,16
	30,10	29,75		22,00	17,99
	37,10	44,22		31,10	30,67
	44,10	66,22		40,35	51,50
	52,00	95,61		45,40	68,50
				50,90	89,66

Charpy[371]) erhielt an einer kalt gesättigten Lösung (32 g $CoCl_2$/100 g Lösung) folgende Werte:

Literatur S. 508.

t °C	:	21	28	35	40	52	59	70	78	80	82	86	88
p in mm Hg	:	7	11	15	19	29	39	59	86	93	103	114	120

Charpy hat aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve und der Farbänderung mit der Temperatur Schlüsse auf die Konstitution der $CoCl_2$-Lösungen gezogen (vgl. S. 219).

Dampfdrucke gesättigter $CoCl_2$-Lösungen sind S. 239 angegeben.

Die *Dampfdruckerniedrigung* des Wassers (p_0—p) bei 100° durch $CoCl_2$ beträgt nach Tammann[312]):

g $CoCl_2$/100 g H_2O =	6,05	9,64	15,57	24,04	28,36	41,47	53,90
(p_0—p) mm Hg =	13,9	23,7	43,6	75,2	92,3	146,3	193,0

Gefrierpunkte von $CoCl_2$-Lösungen, die von Hall, Harkins[963]), W. Biltz, J. Meyer[571]), Rüdorff[196]) und Benrath[685]) bestimmt wurden, sind in Tab. 93 zusammengestellt. Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert. Sie zeigen, daß die Messungen der einzelnen Autoren befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 93
Gefrierpunkte von Kobaltchloridlösungen

g Mol. $CoCl_2$ in 1000 g H_2O	g $CoCl_2$ in 100 g Wasser	Gefriertemperatur nach Hall, Harkins	Biltz, Meyer	Rüdorff	Benrath	Molekulare Erniedrigung
0,00173	0,0225	—0,0093	—	—	—	5,375
0,00209	0,0271	—0,0111	—	—	—	5,311
0,00892	0,1159	—0,0457	—	—	—	5,129
0,01008	0,1310	—0,0515	—	—	—	5,100
0,02251	0,2926	—0,1125	—	—	—	4,997
0,02375	0,3087	—0,1188	—	—	—	5,003
0,0276	0,3585	—0,137*	—0,139	—	—	5,03
0,05475	0,7112	—0,2687	—	—	—	4,908
0,05973	0,776	—0,2930	—	—	—	4,906
0,1094	1,421	—0,535*	—0,538	—	—	4,92
0,1256	1,631	—0,6134	—	—	—	4,884
0,205	2,668	—1,02*	—	—	—1,0	4,878
0,2369	3,067	—1,186*	—1,192	—	—	5,03
0,2772	3,601	—1,3934	—	—	—	5,026
0,3471	4,509	—1,778*	—1,793	—	—	5,17
0,401	5,214	—2,07*	—	—2,05	—2,07	5,14
0,4217	5,477	—2,1900	—2,22*	—	—	5,193
0,4399	5,714	—	—2,331	—	—	5,30
0,590	7,668	—	—	—	—3,09	5,24
0,771	10,011	—	—	—4,50	—4,34	5,73
1,110	14,42	—	—	—7,35	—	6,62
1,423	18,48	—	—	—10,35	—	7,27
1,713	22,25	—	—	—13,8	—	8,06
1,982	25,75	—	—	—16,8	—	8,49

Weitere Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung haben Jones und Mitarbeiter[636, 674b, 691]), sowie Salvadori[454]) durchgeführt.

Über den Einfluß des gelösten $CoCl_2$ auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers vgl. Brann[997]).

Siedepunkte haben Salvadori[454]) und Benrath[685]) bestimmt; wie Tab. 94 zeigt, sind Benraths Werte viel niedriger als die von Salvadori. Die Ursache der Unterschiede ist nicht festzustellen.

Literatur S. 508.

Tabelle 94

Siedepunkte von Kobaltchloridlösungen

g-Mol. $CoCl_2$ in 1000 g Wasser	g $CoCl_2$ in 100 g Wasser	Siedepunktserhöhung nach Salvadori	Siedepunktserhöhung nach Benrath	Molekulare Erhöhung nach Salvadori	Molekulare Erhöhung nach Benrath
0,0616	0,80	0,11		1,8	
0,165	2,14		0,205		1,24
0,172	2,23	0,30		1,7	
0,205	2,67		0,25		1,22
0,351	4,56	0,58		1,7	
0,402	5,22		0,51		1,27
0,590	7,66		0,76		1,29
0,606	7,88	1,00		1,65	
0,771	10,01		1,02		1,32

Spezifische Wärme wäßriger Kobaltchloridlösungen wurde von Teudt[530]) untersucht:

Temperatur ° C	g $CoCl_2$ in 100 g Lösung	Mole Wasser auf 1 Mol Salz	Spezifische Wärme
15—49	16,4	36,9	0,767
18—89	16,4	36,9	0,787
15—49	8,9	74	0,865
19—90	8,9	74	0,896

Das ***Lichtbrechungsvermögen*** von Kobaltchloridlösungen mit m g-Äquivalenten $CoCl_2$ im Liter wurde von Limann[1074]) (vgl. auch Heydweiller[1211])) bei 18° für die Linien H_α, D, H_β, H_γ untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Differenzen zwischen den Brechungsindizes n der Lösungen und dem Brechungsindex n_0 von Wasser angegeben:

m	$(n-n_0) \cdot 10^5$ für H_α	D	H_β	H_γ
0,5	723	733	751	768
1	1421	1437	1472	1500
2	2777	2805	—	—
4	5352	5403	—	—

Die Molekularrefraktion nach der Formel von Lorenz-Lorentz beträgt für die D-Linie $R_D = 18{,}90$.

Bromer[553]) fand folgende Zahlen:

g $CoCl_2$/100 g Lsg	$n_{H\alpha}$	n_D	$n_{H\beta}$
0,08	1,33120	1,33345	1,33431
1,23	1,33390	1,33615	1,33692
5,78	1,34473	1,34738	1,34801

Weitere Messungen von Howell[1395]).

Magnetische Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes s. „Allgemeinen Teil", S. 200.

Farbe und Lichtabsorption. Verdünnte Kobaltchloridlösungen sind rosa gefärbt. Nach Potilitzin[280]) besitzt die gesättigte Lösung schon bei Zimmertemperatur einen violetten Stich, während sich die Violettfärbung nach Étard (s. S. 239) erst oberhalb 25° bemerkbar macht. Beim Erwärmen nimmt die Violettfärbung an Intensität sehr zu, oberhalb 50° wird die Lösung rein blau (vgl. auch Sorum[1476])).

Nach de Coninck[640]) wird die rote Kobaltchloridlösung auch unter dem Einfluß des Sonnenlichtes glänzend violett. Die Lösungen von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Überchlor-, Essigsäure sind gegen zerstreutes Tageslicht, Sonnen- und ultraviolettes Licht beständig (Mellon, Foster[1745a])).

Auf Filtrierpapier getropft hinterläßt die gesättigte Lösung einen blauen Fleck, die verdünnte dagegen einen kaum sichtbaren roten Fleck (Potilitzin[280]), Engel[373]), vgl. auch unter Verwendung als „sympathetische Tinte" S. 190).

Weitere Angaben über den Einfluß der Temperatur, Konzentration, ferner von Fremdstoffen auf die Farbe von Kobaltchloridlösungen finden sich im allgemeinen Teil S. 206, 214ff.

Die Absorptionsspektra sind S. 207ff. behandelt.

Magnetismus. Infolge des Diamagnetismus von Wasser sind sehr verdünnte $CoCl_2$-Lösungen diamagnetisch, konzentriertere aber paramagnetisch. Nach Quartaroli[961]) liegt der (unmagnetische) Neutralitätspunkt bei 8,6 g $CoCl_2$/l-Lösung.

Dementsprechend fand Oxley[840]) für verdünnte Lösungen die folgenden Werte der Volumsuszeptibilität $\varkappa$ bei 17,4°:

g $CoCl_2$/l Lösung =	0,39	0,78	1,55	2,07	3,11	4,65	6,22
$\varkappa \cdot 10^6$ =	—0,722	—0,693	—0,630	—0,590	—0,500	—0,370	—0,251

Brant[1064]) bestimmte für konzentrierte und verdünnte Lösungen:

g $CoCl_2$/l Lösung =	0,132	1,32	13,2	132	264
$\chi \cdot 10^6$ =	—0,707	—0,613	+0,334	+9,813	+20,33

Trümpler[980]) gibt für 18° an:

g $CoCl_2$/1000 g Lsg. =	2,6	6,5	12,9	64,8	262
$\chi \cdot 10^6$ =	—0,517	—0,191	+0,321	+4,445	+20,18

Die graphische Darstellung der gut vereinbaren Zahlen von Oxley und Brant liefert einen Neutralitätspunkt von 9,3 g $CoCl_2$/l Lösg.; nach Trümpler ergibt sich 7,8 g $CoCl_2$/1000 g Lösung.

Aus diesen Messungen, sowie einigen weiteren von Quincke[288]), Jaeger und Meyer[473]), Liebknecht und Wills[521]), Falckenberg und Oppermann [1050]), deren Zahlenwerte bei der Theorie des Magnetismus (S. 64, Tab. 17) mitgeteilt sind, hat sich ergeben, daß für gelöstes $CoCl_2$ χ oder χ_{mol} unabhängig von der Konzentration ist, d. h. $\chi_{Lsg.}$ ist additiv aus χ_{CoCl_2} und χ_{Wasser} zu berechnen. Im Gegensatz hierzu fanden Cabrera, Jimeno, Marquina[960]) Änderung von χ_{mol} mit der Konzentration, während wiederum Trümpler[980]) z. T. Konstanz, z. T. Veränderlichkeit beobachtete. Über die Ursachen dieser Widersprüche ist bereits im allgemeinen Teil, S. 199, berichtet.

Die Änderungen der Suszeptibilität von $CoCl_2$-Lösungen mit der Temperatur sind von Chatillon[1469]) gemessen worden; er fand für eine Lösung von 19,94%:

T° K =	285,8	306,6	324,7	334,3	349,8	372,8	389,1	408,6
t° C =	12,7	33,5	51,6	61,2	76,7	99,7	116,0	135,5
$\chi_{Lsg.} \cdot 10^6$ =	15,73	14,65	13,86	13,43	12,82	12,03	11,51	10,94
$\chi_{CoCl_2,\ gel.} \cdot 10^6$ =	81,80	76,35	72,38	70,23	67,19	63,20	60,63	57,81

Ganz ähnlich verhalten sich auch Lösungen von 7,9 und 14,8% $CoCl_2$; es gilt das Curie-Weisssche Gesetz, worüber Näheres in Tab. 17 (S. 64) zu finden ist.

Auch für $CoCl_2$-Lösungen mit verschiedenen HCl-Zusätzen gilt nach Chatillon[1469] das Curie-Weisssche Gesetz; Zahlenwerte sind in Tab. 17 enthalten (vgl. auch Brant[1064]); daselbst findet man auch Angaben von Chatillon über den Magnetismus von Lösungen des $CoCl_2$ in Äthyl- und Amylalkohol.

Elektrisches Leitvermögen: Die folgenden Tabellen enthalten Auszüge aus den zahlreich vorliegenden Messungsreihen. Angegeben sind durchwegs die Äquivalent-Leitvermögen Λ in $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ für Lösungen mit 1 Aeq. $CoCl_2$ ($= \frac{1}{2} CoCl_2$) in v Litern. Ältere Werte in Siemens Einheiten wurden auf Ohm umgerechnet; ebenso wurden Angaben über Molarleitvermögen in Äquivalentleitvermögen sinngemäß abgeändert.

Tabelle 95

Äquivalent-Leitvermögen Λ

Bei 0° nach Jones, Bingham, McMaster[688]) und Reitzenstein[492])

v =	5	16	25	32	100	128	256	400	512	800
$\Lambda_{0°}$ =	46,1		55,6		60,7			62,1		62,6[688])
$\Lambda_{0°}$ =		51,9		54,8		61,3	63,8		65,5[492])	

Bei 18° nach Heydweiller[1049]):

v =	0,25	0,333	0,5	1	2
$\Lambda_{18°}$ =	31,68	39,2	48,5	60	68,6

Bei 25° nach verschiedenen Autoren:

v =	1	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda_{25°}$ =					99,4	105,2	110,5	114,3	117,4	120,0[861])
$\Lambda_{25°}$ =					107,1	112,3	117,6	121,5	124,5	126,5[442])
$\Lambda_{25°}$ =	69,1	86,1	92,9	99,5		110,5		118,0	118,0[828])	
$\Lambda_{25°}$ =					110,5	116,5	122,5	126,0	129,5[653])	

v =	5	25	50	100	200	400	800
$\Lambda_{25°}$ =	83,3	100,9	105,3	113,8	117,1	117,3	118,1[688])

Die Werte der einzelnen Forscher weichen hier stark voneinander ab. Welchen Resultaten die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, ist nicht zu entscheiden.

Messungen für 35°, 50° und 65° bei Jones und Mitarb.[641, 761, 748]).

Bei 14—59° nach Mazzetti[1193])

	v =	0,131	0,498	0,665	0,798	1,33	2,00	3,98	398
t = 14°	$\Lambda_{14°}$ =	—	46,0	51,1	53,9	60,5	64,1	70,5	105,6
t = 34,5°	$\Lambda_{34,5°}$ =	17,4	66,5	74,2	78,3	88,6	95,2	105,8	165,6
t = 45,8°	$\Lambda_{45,8°}$ =	20,8	77,7	86,9	91,8	104,0	112,4	125,2	199,3
t = 59°	$\Lambda_{59°}$ =	24,9	90,4	101,2	107,2	120,9	132,1	146,5	239,5

Temperaturkoeffizient des Leitvermögens: Für den durch die lineare Beziehung $\Lambda_{t_1} = \Lambda_{t_2}(1 + c\,(t_1—t_2))$ gegebenen Temperaturkoeffizienten $c = (\Lambda_{t_1}—\Lambda_{t_2})/\Lambda_{t_2}(t_1—t_2)$ kommen Jones und Mitarbeiter[828]) zu folgenden Werten:

Temp.-Bereich	v =	5	16	25	128	200	800	1024
0—15°	$c \cdot 10^4$ =		314		323			324
0—25°	$c \cdot 10^4$ =	324	325	326	350	358	355	355
25—35°	$c \cdot 10^4$ =		213		217			224

Rimbach und Weitzel[841]) berechnen aus den Leitfähigkeitsmessungen von Hardt[552]) für 0—30° nach der quadratischen Beziehung $\Lambda_t = \Lambda_0\,[1 + c'\,(t—t_0) + c''\,(t—t_0)^2]$:

Literatur S. 508.

für c′ und c″:

v =	2,22	9,83	39,4	157	630
$c' \cdot 10^2 =$	2,20	1,99	2,03	2,07	2,18
$c'' \cdot 10^5 =$	10,8	12,3	10,4	15,5	10,1

Weitere Messungen der Leitfähigkeit und Berechnungen der „klassischen" Dissoziationsgrade von wäßrigen Kobaltchloridlösungen finden sich bei Trötsch[351]), Hardt[552]), Jones, West[641, 761]), Jones, Pearce[691]), Schmidt, Jones[748]), Banks, Righellatto, Davies[1844]).

Chemische Eigenschaften

Dissoziationsgrad und Aktivität. Die Berechnung des klassischen Dissoziationsgrades aus den Gefrier- und Siedepunkten sowie dem Leitvermögen der $CoCl_2$-Lösungen findet man bei zahlreichen Autoren, die diese Größen bestimmt haben, vgl. S. 243, 244, 246. Eine Mitteilung dieser Zahlen ist nicht erforderlich, weil sie sich jederzeit aus den angegebenen Versuchswerten wieder ableiten lassen und nach den jetzt geltenden Anschauungen nur als Näherungen zu betrachten sind.

Der Aktivitätskoeffizient γ_{CoCl_2} ist von Lewis, Linhart[1023b]) nach ihrem Rechenverfahren aus Gefrierpunkten abgeleitet worden; die Zahlen hinter dem Strich entstammen einer Tabelle von Redlich, Rosenfeld (Landolt-Börnstein, Erg.Bd. IIb, 1117); M = Mole $CoCl_2$/1000 g H_2O.

$M =$	$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$5\cdot10^{-3}$	10^{-2}	$5\cdot10^{-2}$	10^{-1}	$2\cdot10^{-1}$	$5\cdot10^{-1}$
$\gamma_{CoCl_2}\cdot10^2 =$	980	968	943	927	900	873	784	731	618	567	528	524

Vgl. auch Banks, Righellatto, Davies[1844]).

Aus den vorstehenden Zahlen und den elektromotorisch bestimmten Aktivitätskoeffizienten des Chlorions berechnen Hass, Jellinek[1940]) folgende Werte für den Aktivitätskoeffizienten des Kobaltions $\gamma_{Co} = \frac{(\gamma_{CoCl_2})^3}{\gamma_{Cl}^2}$

$M =$	0,0315	0,083	0,1535	0,308	0,802
$\gamma_{Co} =$	0,61	0,58	0,63	0,76	1,16

Bildung von Aquosäuren: Meerwein[1697]) beobachtete, daß konzentrierte Kobaltchloridlösungen ähnlich wie die konzentrierten Lösungen anderer leicht löslicher Metallhaloide stark sauer reagieren. Beim Verdünnen verschwindet die saure Reaktion rasch. In Fig. 73 sind die Verhältnisse nach elektrometrischen Messungen der Säurestufe von Reiff[1943]) graphisch dargestellt.

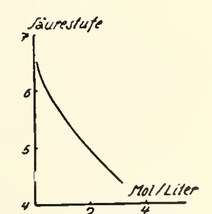


Fig. 73. Reaktion konzentrierter $CoCl_2$-Lösungen.

Zur Deutung des Auftretens der sauren Reaktion wird angenommen, daß in den konzentrierten Kobaltchloridlösungen Aquosäuren vorhanden sind, deren Bildung z. B. nach dem folgenden Schema erfolgen kann:

$$CoCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2Co\begin{smallmatrix}\cdots OH_2\\ \cdots OH_2\end{smallmatrix} \rightarrow [Co^{Cl_2}_{(OH)_2}]\,H_2.$$

Für die Berechtigung dieser Annahme spricht u. a. der Umstand, daß Kobaltchlorid mit 1,4-Dioxan ein gut kristallisiertes Oxoniumsalz bildet (vgl. S. 258).

Literatur S. 508.

Das Verschwinden der sauren Reaktion beim Verdünnen hängt damit zusammen, daß die Aquosäure durch Einlagerung von Wassermolekülen in das neutral reagierende Aquosalz übergeht:

$$[Co^{Cl_2}_{(OH)_2}]H_2 + aq \rightarrow [Co(H_2O)_2]Cl_2.$$

Mit Hydrolyse haben die hier festgestellten Erscheinungen nichts zu tun, weil im Falle der Hydrolyse der Ausdruck $[H^{\cdot}]/C$ (Hydrolysegrad) mit der Verdünnung ansteigen müßte, während er hier bei hohen Salzkonzentrationen einen Maximalwert besitzt und mit steigender Verdünnung rasch kleiner wird.

Hydrolyse: Die Kobaltchloridlösungen reagieren infolge Hydrolyse schwach sauer.

Denham[723]) bestimmte die Wasserstoffionenkonzentration $[H^{\cdot}]$ von Kobaltchloridlösungen potentiometrisch (Wilsmore-Elektrode); das Potential unterlag bei 25° ziemlich bedeutenden zeitlichen Änderungen. Für eine Lösung von 1 Mol $CoCl_2$ in 32 Litern ergab sich demnach z. B. unmittelbar nach Herstellung $[H^{\cdot}] = 0{,}51 \cdot 10^{-4}$, nach einem Tage $[H^{\cdot}] = 0{,}71 \cdot 10^{-4}$ nach 6 Tagen $0{,}46 \cdot 10^{-4}$. Das Mittel von $[H^{\cdot}]$ entspricht für eine Reaktion erster Stufe einem Hydrolysegrad $h = 0{,}17\%$. Eine $^1/_{16}$ mol.-Lösung ergab unmittelbar nach Herstellung $h = 0{,}11\%$. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Hydrolyse beträchtlich zu. In einer ½ mol. Lösung stieg $[H^{\cdot}]$ beim Erhitzen von 26° auf 100° von $0{,}213 \cdot 10^{-3}$ auf $7{,}943 \cdot 10^{-3}$. Beim Wiederabkühlen nimmt $[H^{\cdot}]$ viel niedrigere Werte an als vor dem Erhitzen. Denham schließt aus dem geschilderten Verhalten, daß die Kobaltchloridlösung bei 25° keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Nickel- und anderen Metallsalzen vor und legen den Gedanken nahe, daß die Änderungen durch Mängel der Potentialeinstellung bedingt sind.

Von Kullgren[880]) nach der Methode der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durchgeführte Messungen des Hydrolysegrades ergaben folgende Werte, die aber der Autor selbst als nicht sehr zuverlässig bezeichnet. Unter h ist die Menge freier Säure im Verhältnis zur Gesamtsäure verstanden:

Temperatur	v =	16	64	Liter/Mol $CoCl_2$
85,5° C	h =	0,0173	0,0147	%
100° C	h =	0,0172	0,0196	%

Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von Denham sehr schlecht überein. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Hydrolysegrades ergeben aber auch in anderen Fällen stark abweichende Zahlen.

Über das Abscheidungspotential des Hydrolyseproduktes $[Co(H_2O)_5OH]^{\cdot}$ vgl. Brdička[1804]).

Konstitution: In der roten wäßrigen Lösung ist sehr wahrscheinlich das hydratisierte Ion $[Co(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$ vorhanden, in der durch Erwärmen blau gefärbten Lösung nimmt Hantzsch[1348]) ein Pseudosalz an (vgl. auch oben S. 247).

Lösungen des Kobaltchlorides in organischen Lösungsmitteln

Löslichkeit: Wasserfreies Kobaltchlorid und 6-Hydrat sind in sehr vielen organischen Flüssigkeiten löslich. Tab. 96 enthält eine Auswahl aus den vorliegenden quantitativen Löslichkeitsbestimmungen ($L = 100\ g\ CoCl_2/100\ g$ Lösungsmittel; $A = CoCl_2$; $6\ aq = CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$):

Tabelle 96

Löslichkeit von $CoCl_2$ und $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in organischen Flüssigkeiten

Lösungsmittel	Temp. °C	L	Es lösen sich	Autor
Methylalkohol	20	38,5	A u. 6 aq	Lloyd, Brown, Bonnell[1440])
Äthylalkohol	20	54,4	A u. 6 aq	Lloyd, Brown, Bonnell[1440])
	13	56		Bourion[570])
	Raumtemp.	56,2		Bödtker[472])
Aceton	0	9,11	A u. 6 aq	Laszczynski[422])
	22,5	9,28		Laszczynski[422])
	18	2,75		Naumann, Vogt[618])
	20	2,89		Bell u. Mitarb.[1638])
	25	8,62		Krug, Mc Elroy[386])
Methylacetat	18	0,37	A	Naumann, Rill[734])
Äthylacetat	14	0,08	nur A	Laszczynski[422])
	79	0,26		Laszczynski[422])
Äthyläther	Raumtemp.	0,021	A u. 6aq	Bödtker[472])
Acetonitril	18	4,08	A	Naumann, Schier[912])
Glykol	16,4	6,2*)	6aq	de Coninck[625a])
Ameisensäure (95%ig)	20,5	6,2	A	Aschan[879])

*) Aus 10,7 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$/100 g Lösung vom Bearbeiter umgerechnet.

Die vollständigen Löslichkeitskurven in Methyl- und Äthylalkohol sind S. 256, 257 wiedergegeben, die Löslichkeitskurve in Aceton findet sich S. 258, die in Pyridin S. 435.

Für die Löslichkeit in Äthylalkohol hat Cl. Winkler[141]) einen durchaus abweichenden, offenbar irrigen Wert angegeben. Die Werte für die Löslichkeit in Aceton in der Tabelle weisen große Unterschiede auf, deren Ursache nicht feststellbar ist.

Durch Zugabe von Wasser wird die Löslichkeit des Kobaltchlorides in Äthylalkohol herabgesetzt. Bei 11,5° sind z. B. in 5 cm³ Lösung mit 0,500 g H_2O 2,186 g $CoCl_2$ enthalten, in 5 cm³ Lösung mit 1,325 g H_2O nur 1,168 g $CoCl_2$ (Bödtker[472])).

Farbe der Lösungen: Die Lösungen des Kobaltchlorides in den meisten organischen Lösungsmitteln sind bei Zimmertemperatur tiefblau gefärbt.

Rot sind die verd. Lösungen in Methylalkohol, Glykol, Glycerin, Pyridin.

Die roten Lösungen werden bei höherer Temperatur, mitunter beim Erhöhen der Konzentration, oder auf Zusatz eines geeigneten zweiten Lösungsmittels zunächst violett dann blau. Die blauen Lösungen ändern ihre Farbe umgekehrt über violett in rot, wenn die Temperatur oder die Konzentration oder beide erniedrigt werden oder wenn ein geeignetes zweites Lösungsmittel zugesetzt wird.

Einfluß der Temperatur: Die n/100-Lösung in Pyridin, die bei 15° rein rot ist, wird bei etwa 40° violett und bei etwa 90° rein blau (Hantzsch[1347])). Konzentriertere Lösungen in Pyridin werden schon unter 30° blau (Hantzsch[1396])), vgl. auch bei Rohde, Vogt, S. 210. Die Lösungen in Glycerin (Jones, Strong[746])), in Methylalkohol, Glykol verhalten sich ähnlich. Eine sehr verdünnte blaue Lösung von $CoCl_2$ in Äthylalkohol wird beim Abkühlen auf — 20° rot (Hantzsch[1347]), vgl. auch [569])). Die sehr konzentrierte Lösung in Methylalkohol ist bei 20° blau, beim Verdünnen mit Methylalkohol wird sie über violett schließlich rosa.

Nach Toporescu[1769]) vollzieht sich der Farbenumschlag rot → blau in 0,717%igen $CoCl_2$-Lösungen bei den nachstehend angeführten Temperaturen:

Literatur S. 508.

Lösungsmittel	Temp.	Lösungsmittel	Temp.
Methylalkohol (K = 34,5)	+ 3°	n-Butylalkohol (K = 37,5)	— 45°
Äthylalkohol (K = 32,5)	— 18°	n-Amylalkohol (K = 25,0)	— 65°
n-Propylalkohol (K = 28,5)	— 32°	(K wahrscheinlich bezogen auf Tempp. des Farbenumschlages)	

Wie man sieht, ändert sich die Temperatur des Farbenumschlages meist gleichsinnig mit der Dielektrizitätskonstanten K des Lösungsmittels (vgl. jedoch unten u. S. 223).

Einfluß von Zusätzen: Die rote Lösung in Methylalkohol wird auf Zusatz von Äther, Aceton, Chloroform usw. erst violett dann blau (Hantzsch[1347])). Die verschiedenen zugesetzten Lösungsmittel weisen aber in bezug auf ihre Wirksamkeit bemerkenswerte Unterschiede auf. Blaue Lösungen in Äthylalkohol werden durch Wasserzusatz rot. Zur Wiederherstellung der blauen Farbe ist sehr viel Alkohol erforderlich, dagegen ruft eine kleine Menge Äther die blaue Farbe sofort hervor. Die blaue Lösung in Aceton wird durch Wasser ebenfalls rot gefärbt. Durch nochmaligen Zusatz von Aceton wird die Blaufärbung sofort wiederhergestellt, nicht aber durch Äther (Ditz[544])).

Hantzsch und Carlsohn[1348]) stellten quantitative Untersuchungen über diese Verhältnisse an. Eine blaue 0,288 n-äthylalkoholische Lösung von Kobaltchlorid wurde mit Wasser bis zum Farbenumschlag in rot versetzt. Zu 3 cm³ der Lösung wurden verschiedene Lösungsmittel zugegeben und die Menge L in cm³ festgestellt, die zum neuerlichen Übergang in blau erforderlich war. Die folgende Tabelle enthält einen Auszug aus den Ergebnissen:

Lösungsmittel L	L in cm³	d	M	$\frac{L \cdot d}{M}$	K
Aceton	1,6	0,792	58	0,021	21,8
Äther	3,5	0,714	74	0,034	4,4
Acetonitril	3,7	0,783	41	0,07	39,0
Essigester	6,4	0,901	88	0,071	6,1
Eisessig	4,6	1,049	60	0,081	9,7
Äthylalkohol	12,2	0,789	46	0,21	26,5
i-Amylalkohol	24,1	0,815	88	0,221	16,7

d ist die Dichte des zugesetzten Lösungsmittels, M das Molekulargewicht, $\frac{L \cdot d}{M}$ ist die relative Molzahl, die zum Farbenumschlag in blau notwendig ist. In der letzten Spalte ist die Dielektrizitätskonstante der reinen Lösungsmittel angegeben, zum Beweis, daß der Übergang von rot in blau in diesen Fällen nicht mit der Dielektrizitätskonstante zusammenhängt (vgl. dagegen oben bei Toporescu).

Von den untersuchten Lösungsmitteln ist Aceton, wie ersichtlich, am wirksamsten, Äthyl- und Amylalkohol sind am wenigsten wirksam. Die zur Umwandlung rot → blau (echtes Salz → Pseudosalz, s. S. 219) nötige Menge Lösungsmittel hängt übrigens von der Konzentration der Kobaltchloridlösung ab und ist um so kleiner je größer die Konzentration ist. Für die Umwandlung der roten Lösung in die blaue mit Aceton besteht bei 18° die Beziehung $y = 4{,}7\,m - 3{,}2\,m \cdot \log n$, worin y die zugesetzte Menge Aceton in cm³, m die cm³ der $CoCl_2$-Lösung und n ihre Normalität bedeuten.

Literatur S. 508.

Es ist bemerkenswert, daß zur Überführung einer roten Kobaltbromidlösung in blaue Lösung ungefähr doppelt so viel Aceton erforderlich ist als bei der Kobaltchloridlösung unter den gleichen Umständen.

Eine rote wäßrig-acetonische Lösung von Kobaltchlorid wird beim Erwärmen blau. Nach Versuchen von Marsh[913]) erfolgt der Farbenumschlag bei niedrigerer Temperatur, wenn man NaCl und besonders LiCl zusetzt. Bei Stromdurchgang färbt sich die mit NaCl versetzte Lösung an der Anode blau. Über den Einfluß von LiCl und $CaCl_2$ auf die Farbe von Aceton- und Propylalkohollösungen s. [1235, 1391]).

Absorptionsspektra der organischen Kobaltchloridlösungen vgl. im allgemeinen Teil S. 208ff., weitere Angaben, meist qualitativer Art in Vogel, Prakt. Spektralanalyse, 2. Aufl., 1. Teil, S. 266 und in Kayser, Handbuch der Spektroskopie, 3. Bd., S. 410.

Dichten von organischen $CoCl_2$-Lösungen sind nur spärlich bestimmt worden. Nachstehend einige Werte für die gesättigten Lösungen (Gehalt s. Tab. 96) in:

Äthylalkohol d = 1,0107 (Cl. Winkler[141]))
Aceton $d^{18}/_{4^0}$ = 0,825 (Naumann, Vogt[618]))
Methylacetat $d^{18}/_{4^0}$ = 0,938 (Naumann, Rill[734])).

Innere Reibung: Die folgende Tabelle enthält Angaben über die abs. Zähigkeit η von Kobaltchloridlösungen in Methyl-, Äthylalkohol und Glycerin nach Messungen von Schmidt, Jones[748]) (25 u. 35° C) und Guy, Jones[803]) (55 bis 75° C). Die Zahlen beziehen sich durchwegs auf Lösungen von der Konzentration 0,1 Mol $CoCl_2$/Liter.

Lösungsmittel	t °C	η	Lösungsmittel	t °C	η
Methylalkohol	25	0,006305	Glycerin	25	7,530
	35	0,005404		35	3,364
				55	0,8225
Äthylalkohol	25	0,01193		65	0,4762
	35	0,009828		75	0,2884

In der Arbeit von Schmidt, Jones[748]) sind ferner zahlreiche Zähigkeitsmessungen an Lösungen von $CoCl_2$ in Gemischen von Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Glycerin enthalten.

Gefrierpunkte an organischen $CoCl_2$-Lösungen sind in Tab. 97 zusammengefaßt (E = molare Gefrierpunktserniedrigung; ber. Mol.-Gew. für $CoCl_2$ = 129,9):

Tabelle 97

Erstarrungspunkte von $CoCl_2$-Lösungen in org. Lösungsmitteln

Lösungsmittel	g $CoCl_2$ in 100 g Lösungsmitt.	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht	Autor
Urethan	0,48	0,094	256,4	Castoro[491])
Schmelzp. 49° C	0,90	0,178	253,8	
E = 4,96	0,36	0,071	261,3	
Urethan	0,250	0,10	128,3	Bruni, Manuelli[625b])
E = 5,14	0,557	0,22	130,3	
	1,257	0,42	133,9	
Acetamid	0,481	0,28	62,4	
E = 3,63	1,113	0,62	66,2	
Schmelzp. 82° C	1,772	0,86	74,8	

Literatur S. 508.

In Urethan ist das wasserfreie Kobaltchlorid demnach nach Castoro[491]) dimolekular, nach Bruni, Manuelli[625b]) jedoch monomolekular gelöst. Die Ursache dieser widersprechenden Befunde ist nicht festzustellen. In Acetamid ist das Salz weitgehend dissoziiert. — $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ gibt bei Gefrierpunktsbestimmungen in Urethan Werte, die darauf schließen lassen, daß ein Teil des Hydratwassers (etwa 1,3 Mol) auch in der Lösung mit dem $CoCl_2$ verbunden bleibt. In Acetamid wird das ganze Wasser abgespalten (Bruni, Manuelli[625b])).

Siedepunktsbestimmungen, zur Feststellung des Molekulargewichtes ausgeführt, enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 98
Siedepunkte von Kobaltchloridlösungen (Auszug)
(Ber. Mol.-Gew. für $CoCl_2$ = 129,9, E = Molare Siedepunktserhöhung)

Lösungsmittel	g $CoCl_2$ in 100 g Lösungsmitt.	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht	Autor
Piperidin E = 2,842	0,53	0,105	145,2	A. Werner[467])
	0,41	0,100	129,0	
Pyridin E = 3,007	0,67	0,195	126,2	A. Werner[467])
	1,31	0,320	123,3	
	1,92	0,448	128,6	
Chinolin E = 5,61	0,8906	0,440		Beckmann, Gabel[648])
	1,419	0,658	136	
	2,311	1,020	137	
	3,134	1,325	142	
	3,860	1,620	141	
	4,394	1,798	145	
	5,289	2,170	143	

Das Kobaltchlorid ist also in den untersuchten Lösungsmitteln beim Siedepunkte monomolekular gelöst. Nur in den konzentrierten Lösungen deuten die Ergebnisse auf eine geringe Assoziation.

In Methyl-, Äthylalkohol und Aceton sind die aus der Siedepunktserhöhung berechneten Molekulargewichte sehr von der Konzentration abhängig, in verdünnten Lösungen fallen sie viel zu niedrig, in konzentrierten zu hoch aus. Im Sinne der klassischen Theorie würde dies auf Dissoziation in den verdünnten, auf Assoziation in den konzentrierten Lösungen hindeuten. Die Theorie der Lösungen von Debye und Hückel führt die Abweichungen auf die interionischen Anziehungskräfte zurück. Bezeichnet man mit Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung, mit Δ' die Siedepunktserhöhung bei vollständiger Dissoziation, so ist $\Delta/\Delta' = f_0$ der osmotische Koeffizient und $1 - f_0 = (\Delta' - \Delta)/\Delta'$ die Abweichung dieses Koeffizienten von 1, die ein Maß für die Größe der interionischen Kräfte bildet. In Tab. 99 sind die entsprechenden Werte nach Messungen von Frivold[1303]) und A. L. Robinson[1571]) verzeichnet.

Der Theorie von Debye und Hückel entsprechend sind die Werte für f_0 bei $CoCl_2$, als einem Salz mit einem höherwertigen Ion größer als bei ein-einwertigen Salzen. Für die niedrigsten Konzentrationen können die gefundenen f_0-Werte als Bestätigung der Theorie betrachtet werden. Aus den Zahlen für $1 - f_0$ lassen sich die „mittleren" Ionendurchmesser a berechnen, deren theoretische Bedeutung zur Zeit noch nicht geklärt ist. Im Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen sei auf das zusammenfassende Referat von Schingnitz[1692]) über die neue Theorie der Lösungen verwiesen.

Literatur S. 508.

Tabelle 99

Siedepunktserhöhung (Δ) und Osmotischer Koeffizient (f_0) von Kobaltchloridlösungen in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton (Auszug)
(K = Dielektrizitätskonstante, E = Mol. Siedepunktserhöhung)

Lösungsmittel	Mole $CoCl_2$ in 1000 g Lösungsmitt.	Δ	Δ'	$1 - f_0$	Autor
Methylalkohol	0,00709	0,0132	0,0183	0,279	Frivold[1303]
K = 22,7	0,02105	0,0291	0,0544	0,464	
E = 0,84	0,0557	0,0670	0,1437	0,533	
	0,0933	0,1013	0,2408	0,580	
Äthylalkohol	0,00584	0,0100	0,202	0,506	Frivold[1303]
K = 18,7	0,01743	0,0220	0,0602	0,635	
E = 1,20	0,03465	0,0368	0,1195	0,692	
	0,0676	0,0641	0,2335	0,726	
	0,1103	0,1083	0,3808	0,716	
	0,1358	0,1478	0,469	0,684	
	0,2080	0,1982	0,717	0,724	
	0,2695	0,2685	0,930	0,711	
Aceton	0,00136	0,0049	0,0074	0,338	A. L. Robinson[1571]
K = 16,5	0,00783	0,0159	0,0404	0,606	
E = 1,72	0,0235	0,0366	0,1210	0,696	
($CoCl_2$, wasser-	0,0558	0,072	0,288	0,750	
frei, gelöst)	0,1956	0,218	1,009	0,785	
	0,2830	0,290	1,460	0,803	
Aceton	0,00292	0,0081	0,0150	0,470	
(gelöst $CoCl_2 \cdot$	0,00879	0,0191	0,0454	0,579	
$6H_2O$)	0,0182	0,0319	0,0938	0,659	
	0,0398	0,050	0,205	0,760	
	0,0754	0,097	0,389	0,746	
	0,1343	0,137	0,683	0,800	

Weitere Werte für Methylalkohollösungen bei Salvadori[454]).
Über den Einfluß von LiCl auf die Siedepunktserhöhung des Kobaltchlorides in Alkohol vgl. Benrath[719]).

Die ***magnetische Suszeptibilität*** des Kobaltchlorides in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Aceton und Aceton, gesättigt mit Chlorwasserstoff, wurde von Quartaroli[961]) gemessen. Weitere Angaben vgl. im allgemeinen Teil S. 199 und bei „Co-Atom", S. 64.

Elektrische Leitfähigkeit: Von den zahlreich ausgeführten Messungen ist nachstehend eine Auswahl wiedergegeben. Sämtliche Zahlenangaben bedeuten Äquivalent-Leitfähigkeiten in rez. Ohms. Werte in anderen Einheiten sind umgerechnet.

Die Leitfähigkeit in Methylalkohol ist von Hardt[552]) zwischen 10 und 30° C, von Jones und Mitarbeitern[688, 748, 816]) zwischen 0 und 35° und von Rimbach und Weitzel[841]) zwischen 0 und 45° untersucht worden.

Tabelle 100

Äquivalent-Leitfähigkeit Λ von $CoCl_2$-Lösungen in Methylalkohol
Nach Hardt[552]) (Auszug)

	v =	0,53	2,13	8,52	34,1	136,3	545	1090	4361	∞
t = 10°	Λ =	6,1	15,3	23,9	32,0	39,9	48,2	51,4	56,6	67,0
t = 20°	Λ =	7,1	16,6	25,8	34,6	43,4	52,4	56,2	62,3	76,8
t = 30°	Λ =	8,1	17,8	27,8	37,2	47,9	58,3	62,2	69,1	86,5

Literatur S. 508.

Nach Jones und Mitarbeitern[688, 748, 816])

	v = 5	25	50	100	200	400	800	
t = 0°	Λ = 17,8	27,6	32,4	37,5	40,3	46,1	50,9	Jones,
t = 25°	Λ = 22,3	34,7	40,5	46,5	53,3	62,5	71,6	Mc Master[688])
t = 25°	Λ = 22,3	34,4	40,3	47,4	54,5	63,0	70,6	Schmidt,
t = 35°	Λ = 23,8	37,1	44,0	50,4	58,8	67,6	77,1	Jones[748])
	v = 800	1600	3200	6400	12800	25600	∞	
t = 0°	Λ = 54,3	59,1	61,7	62,0	61,4	60,0	62,0	Kreider,
t = 25°	Λ = 73,9	81,2	86,6	88,3	88,5	84,2	88,5	Jones[816])

Nach Rimbach, Weitzel[841]) (Auszug)

	v = 2,387	4,600	18,45	37,00	71,77	143,7	577,2	1159	2325
t = 0°	Λ = 12,82	16,44	24,58	29,58	34,86	40,19	50,52	55,04	60,69
t = 15°	Λ = 15,10	19,67	29,19	34,24	40,24	46,91	60,84	67,51	75,36
t = 30°	Λ = 17,17	22,34	33,02	38,65	45,28	52,68	70,23	79,26	89,57
t = 45°	Λ = 18,64	24,53	36,55	42,92	50,53	58,26	77,94	89,30	101,0

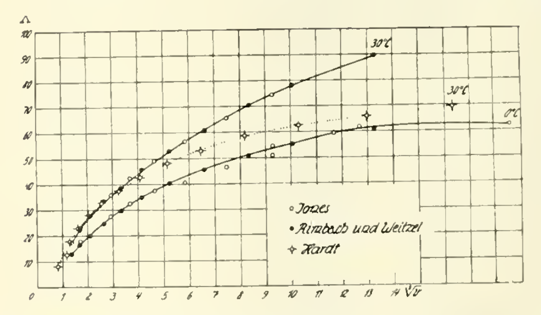


Fig. 74. Äquivalentleitvermögen der Lösungen von $CoCl_2$ in Methylalkohol.

In Fig. 74 sind einige der vorstehenden Messungsreihen graphisch dargestellt. Die Werte von Jones u. Mitarb. für 30° sind aus ihren Bestimmungen bei 25 und 35° interpoliert. Man sieht, daß die Zahlen von Rimbach und Weitzel mit denen von Jones sehr befriedigend übereinstimmen. Die Zahlen von Hardt fallen dagegen z. T. heraus und sind deshalb als weniger genau zu betrachten.

Tabelle 101

Äquivalent-Leitvermögen (Λ) von $CoCl_2$-Lösungen in Äthylalkohol (Auszug)

Nach Hardt[552])

	v = 11,8	47,4	190	759	1186	2371	4743	9486	18972	∞
t = 10°	Λ = 3,2	5,4	8,0	10,9	12,7	14,9	17,2	19,3	22,0	32,3
t = 20°	Λ = 3,3	5,3	8,4	12,0	13,9	16,8	20,2	23,2	26,1	36,7
t = 30°	Λ = 3,4	5,75	8,7	13,5	15,9	20,0	24,2	26,8	30,3	43,8

Nach Jones u. Mitarbeitern[688, 748, 816])

	v = 5	25	50	100	200	400	800	
t = 0°	Λ = 3,23	5,64	6,82	8,22	9,41	11,03	12,79	Jones,
t = 25°	Λ = 4,07	7,33	9,23	11,15	12,88	15,16	17,90	McMaster[688])
t = 25°	Λ = 2,51	4,90	6,49	8,37	10,42	12,82	15,34	Schmidt,
t = 35°	Λ = 2,65	4,82	6,36	8,28	10,47	13,28	16,19	Jones[748])
	v = 800	1600	3200	6400	12800	51200	∞	
t = 0°	Λ = 10,65	12,15	13,69	15,62	16,57	15,13	16,84	Kreider,
t = 25°	Λ = 13,65	16,04	18,22	20,79	23,23	27,87	24,88	Jones[816])

Nach Rimbach, Weitzel[841])

	v = 2,584	8,143	16,29	32,57	65,14	80,69	161,4	322,7	645,5
t = 0°	Λ = 1,77	3,84	3,74	4,81	5,97	6,32	7,58	9,02	10,46
t = 15°	Λ = 2,15	3,26	4,24	5,47	6,92	7,25	9,07	10,89	12,80
t = 30°	Λ = 2,51	3,54	4,49	5,71	7,30	7,79	9,81	12,15	14,64
t = 45°	Λ = 2,81	3,68	4,48	5,57	7,05	7,53	9,85	12,14	15,22
t = 52°	Λ =								15,00

Literatur S. 508.

Die in Tab. 101 mitgeteilten Leitfähigkeitswerte in Äthylalkohol stimmen untereinander sehr schlecht überein. Selbst die von Jones und Mitarbeitern festgestellten Zahlen zeigen große Unterschiede. Angenähert vergleichbar sind nur die Werte von Schmidt, Jones einerseits, Rimbach, Weitzel anderseits, die man deshalb als die wahrscheinlichsten bezeichnen kann. Aus den Messungen von Schmidt, Jones und besonders aus jenen von Rimbach und Weitzel ergibt sich, daß die Leitfähigkeitswerte nur in den konzentrierten Lösungen ein normales Anwachsen mit der Temperatur zeigen. In den verdünnten Lösungen besitzen die Leitfähigkeiten bei gewissen Temperaturen Maxima. Das Maximum liegt z. B. für die Verdünnung $v = 32$ bei etwa 30° C, mit steigender Verdünnung verschiebt es sich gegen höhere Temperaturen.

Tabelle 102

Äquivalent-Leitvermögen (Λ) von $CoCl_2$-Lösungen in Aceton

Nach Jones und McMaster[688])

	v = 50	100	200	400	800
t = 0°	Λ = 5,38	5,85	6,20	6,75	6,82
t = 25°	Λ = 5,05	5,17	5,30	5,39	5,57

Nach Rimbach, Weitzel[841])

	v = 6,154	12,31	24,62	49,23	98,46	196,9	393,9	787,7
t = 0°	Λ = 5,35	6,10	6,79	7,44	8,03	8,64	9,19	9,61
t = 12°	Λ = 5,61	6,31	6,92	7,41	7,91	8,42	8,89	9,29
t = 24°	Λ = 5,73	6,36	6,85	7,22	7,64	8,13	8,60	9,04
t = 36°	Λ = 5,73	6,27	6,63	6,94	7,37	7,86	8,41	8,92

Die absoluten Werte der Leitfähigkeiten stimmen auch hier schlecht überein. Nach Rimbach, Weitzel hat die Leitfähigkeit in den konzentrierten Lösungen bei einer gewissen Temperatur ein Maximum ähnlich wie bei der Lösung in Äthylalkohol, jedoch mit dem Unterschied, daß sich das Maximum in der Acetonlösung mit steigender Verdünnung gegen niedrigere Temperaturen verschiebt. Von $v = 50$ ab liegt das Maximum unterhalb 0°, so daß oberhalb dieser Temperatur durchwegs negative Temperaturkoeffizienten vorliegen.

Über den Wienschen Feldstärkeeffekt (vgl. Bd. IV, 3, 2 S. B 474) bei Lösungen von $CoCl_2$ in Aceton vgl. Bauer[1693]).

Weitere Leitfähigkeitsmessungen liegen vor an Lösungen des Kobaltchlorides in Amylalkohol (Hardt[552])), Glycerin (Schmidt, Jones[748]), Jones, Guy[803])), Pyridin (Pearce[943]), Hantzsch, Oppelt[1396]), vgl. auch S. 222), Chinolin (Pearce[943])). Die Lösungen leiten den Strom fast durchwegs sehr schlecht.

Leitfähigkeitsmessungen in Gemischen verschiedener Lösungsmittel wurden besonders von Jones und Mitarbeitern durchgeführt, und zwar untersuchten Jones, Bingham und McMaster[688]) binäre Gemische der Lösungsmittel Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, Schmidt und Jones[748]), Jones und Guy[803]) solche von Wasser, Glycerin, Methyl- und Äthylalkohol. Die Leitfähigkeit in den organischen Mitteln wird durch Wasserzusatz im allgemeinen erhöht, nur bei Methylalkohol verursacht Wasserzusatz zunächst eine Erniedrigung der Leitfähigkeit bis zu einem Minimum, worauf erst das Ansteigen der Leitfähigkeit stattfindet.

Eine besonders starke Steigerung erfährt die Leitfähigkeit des Kobaltchlorides in Isoamylalkohol durch Zusätze von Wasser. Nach Wilson[1062]) kann man hiervon zur analytischen Bestimmung von Wasser in Amylalkohol Gebrauch machen.

Literatur S. 508.

Chemische Reaktionen: Wie bei anderen Salzen zeigen auch bei Kobaltchlorid die organischen Lösungen gegenüber den wäßrigen Lösungen gewisse abweichende Reaktionen. So fällt Schwefelwasserstoff das Kobalt aus der Lösung in Isoamylalkohol nur zum Teil aus (Curtis, Burns[981]), in der Lösung in Acetonitril entsteht nur eine ganz geringe Trübung (Naumann, Schier[912]). Trockenes NH_3-Gas gibt in der Lösung in Aceton zunächst einen blauen Niederschlag von $CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$, bei Anwendung eines Überschusses einen roten Niederschlag von $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ (Naumann, Vogt[618]), ähnlich verhält sich die Lösung in Methylacetat (Naumann, Rill[734]); aus der Lösung in Isoamylalkohol fällt schwach rosarotes $CoCl_2 \cdot 3\,NH_3$ (Curtis, Burns[981]). Metallisches Zink oder Cadmium fällen aus der absolut alkoholischen Lösung sehr langsam und unvollständig metallisches Kobalt, gleichzeitig etwas $Co(OH)_2$ (R. Müller, Thois[1302]). 8-normale alkoholische Schwefelsäure zersetzt die blaue alkoholische Lösung von $CoCl_2$ augenblicklich unter HCl-Entwicklung (Hantzsch, Carlsohn[1348]). KCNS fällt aus der Lösung in Methylacetat KCl, $LiNO_3$ gibt einen Niederschlag von LiCl (Naumann, Rill[734]).

Lichtbeständigkeit: Im zerstreuten Tageslicht sind die Lösungen von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin beständig. Im Sonnenlicht scheiden die ersten drei Lösungen Niederschläge ab, die rote Lösung in Pyridin färbt sich braunrot. Ultraviolettes Licht wirkt ähnlich wie Sonnenlicht (Mellon, Foster[1745a]).

Verbindungen von Kobaltchlorid mit organischen Stoffen (Solvate).

Methylalkoholate: $CoCl_2 \cdot 2\,CH_3OH$ wurde von Benrath[685]) durch Eindunsten der Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorid in Methylalkohol über Schwefelsäure erhalten. Über den Beständigkeitsbereich im System $CoCl_2$—CH_3OH siehe unten.

Nach Benrath blau gefärbt, nach Lloyd und Mitarbeiter[1440]) licht purpurrosa. Dissoziationsdruck bei 20° C 15 mm Hg[1440]).

$CoCl_2 \cdot 3\,CH_3OH$ bildet nach Lloyd, Brown, Bonnell und Jones[1440]) im System $CoCl_2$—CH_3OH bei gewöhnlicher Temperatur den Bodenkörper (siehe unten). Amethystfarben, Dissoziationsdruck p:

t° C	= 20	25	30	35
p mm Hg	= 29,4	40,9	59,0	81,9

$CoCl_2 \cdot 6\,CH_3OH$ kristallisiert nach Hantzsch und Schlegel[1347]) aus einer auf — 20° gekühlten hochkonzentrierten Lösung von Kobaltchlorid in wasserfreiem Methylalkohol in hellroten Kristallen, die nur bei tiefer Temperatur beständig sind und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen.

System $CoCl_2$—CH_3OH: Die Löslichkeitsgleichgewichte in diesem System wurden von Lloyd, Brown, Bonnell und Jones[1440]) zwischen 20 und 50° C untersucht (L = g $CoCl_2$/1 g Alkohol):

Temp. ° C	20	25	28	30	35	37	38	40	50
L =	0,385	0,436	0,465	0,488	0,555	0,589	0,588	0,582	0,589

Der Knick in der Löslichkeitskurve liegt bei 37,1°. Unterhalb dieser Temperatur bildet $CoCl_2 \cdot 3\,CH_3OH$ den Bodenkörper, oberhalb 37,1° $CoCl_2 \cdot 2\,CH_3OH$.

Äthylalkolate: $CoCl_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$ erhält man nach Hantzsch und Schlegel[1347]) durch Eindunsten der alkoholischen Lösung von $CoCl_2$ über P_2O_5 im Vakuum.

Literatur S. 508.

Blaues Salz, das an der Luft langsam unter Wasseranziehung zerfließt und bei 100° seinen Alkohol verliert[1347]). Löslichkeit und Beständigkeitsverhältnisse im System $CoCl_2$—C_2H_5OH siehe unten. Dissoziationsdruck bei 20° 1 mm Hg (Lloyd und Mitarbeiter[1440])).

$CoCl_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$, Existenzbereich im System $CoCl_2$—C_2H_5OH s. unten. Blaue Verbindung mit den Dissoziationsdrucken:

Temp. ° C	10	20	25	30
Druck mm Hg	0,85	2,21	3,67	5,54

(Lloyd, Brown, Bonnell, Jones[1440])).

$CoCl_2 \cdot 6\,C_2H_5OH$ konnte nicht dargestellt werden (Hantzsch, Schlegel[1347])).

System $CoCl_2$—C_2H_5OH: Bei ihren Löslichkeitsbestimmungen erhielten Lloyd, Brown, Bonnell und Jones[1440]) folgende Werte (L = g $CoCl_2$/1 g Alkohol):

Temp. ° C	0	10	20	30	40	50	60	80
L =	0,450	0,486	0,544	0,626	0,674	0,651	0,668	0,703

Unterhalb 38° tritt $CoCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$, oberhalb 38° $CoCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ als Bodenkörper auf.

Benzylalkoholat, $CoCl_2 \cdot 4\,C_6H_5CH_2OH$, kristallisiert nach Hantzsch und Schlegel[1347]) aus der heiß gesättigten blauen Lösung von $CoCl_2$ in Benzylalkohol beim starken Kühlen in roten Kristallen, die beim Schmelzen (bei etwa 55°) blau werden. Beim Übergießen mit wenig Benzylalkohol bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur eine blaue Lösung, mit einem Überschuß an Benzylalkohol und gleichzeitigem Kühlen entsteht eine rote Lösung. An der Luft färbt sich das Salz unter Wasseraufnahme blau, über P_2O_5 wird das Wasser wieder entzogen und das Salz wird rot.

Glykolate: $CoCl_2 \cdot 2C_2H_4(OH)_2$ entsteht beim Erwärmen des Triglykolates (s. unten) über den Schmelzpunkt oder beim Aufbewahren des Triglykolat-Monohydrates über P_2O_5 im Vakuum. Dunkellilafarbene, außerordentlich hygroskopische Kristalle, die sich an der Luft infolge Wasseraufnahme in einigen Sekunden blau färben. Schmelzpunkt 68°. In wasserfreien Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton) mit blauer, in anderen mit roter Farbe löslich (Grün, Boedecker[762])). Konstitution s. Hantzsch[1347]).

$CoCl_2 \cdot 3\,C_2H_4(OH)_2$ wird nach Grün und Boedecker[762]) erhalten, indem man die entsprechende Bromverbindung (s. S. 283) in absolut alkoholischer Lösung mit überschüssigem frisch gefällten trockenen AgCl 20 Stunden schüttelt und das Filtrat von den Silbersalzen erst über H_2SO_4, dann über P_2O_5 konzentriert.

Capriblaue, pyramidenförmige Kristalle, Schmelzpunkt 68°; sehr hygroskopisch, nimmt sogar über geschmolzenem $CaCl_2$ unter Rotfärbung 1 H_2O, an der Luft 2 H_2O auf. In wasserfreien Lösungsmitteln löst sich das Salz mit blauer, in anderen mit roter Farbe (Grün und Boedecker[762])). Die blaue Lösung in Glykol wird bei tiefer Temperatur rot. Nach ihrer Farbe ist die Verbindung als $CoX_2 \cdot A_2$ zu formulieren (vgl. S. 219), 1 oder 2 Glykolmoleküle sind also nicht an Metall, sondern an Chlor gebunden (Hantzsch[1347])).

$CoCl_2 \cdot 3\,C_2H_4(OH)_2 \cdot H_2O$ entsteht auf dem angegebenen Wege sowie beim Aufbewahren einer Lösung von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in der gleichen Gewichtsmenge Glykol über Schwefelsäure. Rosafarbene, undeutliche Kriställchen, die bei 63°

Literatur S. 508.

schmelzen und ihr Wasser über P_2O_5 oder beim Waschen mit trockenem $CHCl_3$ verlieren. Über P_2O_5 im Vakuum geben sie auch Glykol ab und gehen in das Diglykolat über (Grün, Boedecker[762]).

Propylenglykolat, $CoCl_2 \cdot 3CH_3 \cdot C_2H_3(OH)_2$, glänzend, tief blau, nicht kristallisierbar[762]).

Pinakon-Verbindung, $2CoCl_2 \cdot 3(CH_3)_2 : C(OH)—C(OH) : (CH_3)_2$, tiefblaue Kristalle (Grün, Boedecker[762]).

Acetonat, $CoCl_2 \cdot C_3H_6O$, feine blaßblaue Kristalle, die sich bei 19,5° in $CoCl_2$ und Aceton zersetzen. Dissoziationsdruck p bei 10°: p = 103,6, bei 15°: p = 125,0 mm Hg (Bell und Mitarbeiter[1638]).

System $CoCl_2$-Aceton: Für die Löslichkeit von Kobaltchlorid in Aceton fanden Bell und Mitarbeiter[1638]) folgende Zahlen (L = g $CoCl_2$/1 g Aceton):

Temp. °C	0	10	20	22,5	25	30	40	50
L =	0,0447	0,0332	0,0289	0,0340	0,0371	0,0451	0,0601	0,0725

Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur zunächst ab und dann zu. Das Minimum der Löslichkeit liegt bei 19,5°, der Zersetzungstemperatur des Kobaltchlorid-Acetonates. Oberhalb dieser Temperatur bildet $CoCl_2$ den Bodenkörper. Der Umwandlungspunkt bei 19,5° wurde auch dilatometrisch gefunden.

Acetonitril-Verbindung nach Naumann, Schier[912]) $CoCl_2 \cdot 3CH_3CN$, nach Hantzsch[1347]) $CoCl_2 \cdot 2CH_3CN$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung von $CoCl_2$ in CH_3CN in dunkelblauen Kristallen aus, die an der Luft Acetonitril abgeben und unter Wasseraufnahme rot werden.

Äthylcarbylaminsalz, $CoCl_2 \cdot 2\,C_2H_5NC$, glänzend grüne rhombische Prismen, in Wasser mit blauer Farbe löslich (K. A. Hofmann, Bugge[689]), Hantzsch[1347]).

1,4-Dioxansalz, $[CoCl_2(H_2O)(OH)]H \cdot C_4H_8O_2$, entsteht beim Verreiben von wasserfreiem $CoCl_2$ mit den berechneten Mengen Wasser und Dioxan unter Kühlung. Hellrosa gefärbte Kristalle, in Wasser mit roter, in Alkohol und Aceton mit blauer Farbe löslich, in Äther unlöslich. Die Verbindung ist, wie die Konstitutionsformel zum Ausdruck bringt, als Oxoniumsalz aufzufassen (vgl. S. 247); Reiff[1943]).

Die Verbindungen mit organischen Basen werden später beschrieben (S. 275).

Basisches Kobaltchlorid, $3\,Co(OH)_2 \cdot CoCl_2$, entsteht nach Habermann[281]) beim Eintropfen von verdünntem Ammoniak in siedende $CoCl_2$-Lösung, nach Meigen[642]) bei längerer Einwirkung von Aragonit oder Kalkspat auf $CoCl_2$-Lösung, nach Duff, Bills[1573]) beim Kochen einer 15%igen Lösung von $CoCl_2$ mit einer 20%igen Lösung von Hexamethylentetramin, nach Weiser, Milligan[1878]) beim Altern von aus $CoCl_2$-Lösungen (Überschuß) mit Alkalilauge gefälltem blauem Kobalthydroxyd unter der Fällungsflüssigkeit (vgl. S. 311). Rosa gefärbter (lavendelfarbener) Niederschlag, der lufttrocken nach Haberman, Weiser, Milligan ½ Mol H_2O, nach Meigen 5 Mole H_2O enthält, nach Duff, Bills wasserfrei ist. Der Körper gibt ein charakteristisches Röntgenspektrum, ist daher kristallin (Weiser, Milligan[1878]), vgl. auch Stillwell[1575]).

Röntgenographische Untersuchungen an nicht analysierten basischen Kobaltchloriden, die durch Einwirkung von Lauge, Harnstoff oder $Co(OH)_2$ auf $CoCl_2$-Lösung gewonnen waren, führte Feitknecht[1976]) aus. Das durch Lauge-Fällung erhaltene Produkt besitzt darnach eine von den übrigen Produkten abweichende Struktur.

Hayek[1965]) versuchte vergeblich, durch Einwirkung von konzentrierter $CoCl_2$-Lösung auf aufgeschlämmtes $Co(OH)_2$ ein mikrokristallines Reaktionsprodukt zu erhalten.

Doppel-(Komplex-)Salze des Kobaltchlorides

Verbindungen von $CoCl_2$ mit HCl (Kobaltchlorwasserstoffsäure): Auf Zusatz von Salzsäure nimmt die rote wäßrige Lösung des Kobaltchlorides eine intensiv blaue Farbe an. Wie S. 221 angeführt, schreiben viele Autoren diesen Farbenwechsel der Bildung von Chlorokobaltanionen zu. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die diesen Anionen entsprechende Kobaltchlorwasserstoffsäure im festen Zustande herzustellen.

Engel[373]) erhielt beim Abkühlen einer bei 0° zugleich mit $CoCl_2$ und HCl gesättigten Lösung auf — 23° lange blaue unbeständige Kristalle, denen er in Analogie zu dem Lithiumkobaltchlorid $LiCl \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$ die Zusammensetzung $HCl \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$ zuschrieb. Auch Sabatier[316]) hielt einen blauen kristallinischen Niederschlag, den er aus salzsaurer $CoCl_2$-Lösung gewann, für eine Verbindung von $CoCl_2$ und HCl.

Die Bemühungen anderer Autoren, die von Engel und Sabatier beschriebenen Verbindungen wieder zu gewinnen, scheiterten aber ausnahmslos. Auch die folgenden Untersuchungen über die Lösungsgleichgewichte im System $CoCl_2$—HCl—H_2O geben keine Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung zwischen $CoCl_2$ und HCl im festen Zustande. Ob es unter besonderen Umständen, vielleicht durch Anwendung eines starken HCl-Druckes gelingen wird, eine solche Verbindung herzustellen, muß einstweilen dahingestellt bleiben (vgl. Bassett, Croucher[1690])).

Gleichgewichte im System $CoCl_2$—HCl—H_2O wurden von Sabatier[316]) bei 19°, von Engel[331]) bei 0°, in neuerer Zeit von Foote[1147]) ebenfalls bei 0° und von Bassett und Croucher[1690]) bei 25° untersucht. Die letztgenannten Autoren bestimmten auch einige Punkte der Löslichkeitskurven bei 0° und bei noch tieferen Temperaturen.

Die Untersuchungsergebnisse von Foote (F.), Bassett und Croucher (B.C.) sind in Tab. 103 und in Fig. 75 wiedergegeben.

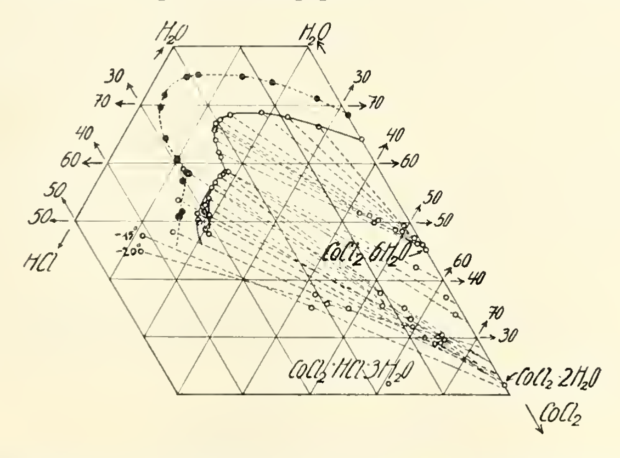


Fig. 75. System $CoCl_2$—HCl—H_2O nach Foote[1147]) (mit ● bezeichnete Punkte) und Bassett, Croucher[1690]) (mit ○ bezeichnete Punkte).

17*

Literatur S. 508.

Tabelle 103

Löslichkeitsgewichte im System $CoCl_2$ — HCl — H_2O

Temp. °C	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-Proz. $CoCl_2$	HCl	Feste Phasen (Autor)
—20	12,52	42,78	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (B. C.)
—15	11,40	41,10	
0	31,66	0	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (F.)
	25,58	3,26	
	17,78	8,74	
	12,79	12,44	
	5,97	19,01	
	4,74	20,51	
	2,69	25,66	
	3,07	27,27	
	6,34	29,38	
	9,91	29,15	
	11,58	28,97	
	12,42	29,14	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + $CoCl_2 \cdot 2H_2O$(F.)
	12,88	28,84	
	12,66	30,27	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (F.)
	15,11	33,03	
	15,12	33,86	
	11,55	29,39	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (B. C.)
	13,68	32,80	
	15,54	36,24	
	15,85	36,04	

Temp. °C	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-Proz. $CoCl_2$	HCl	Feste Phasen (Autor)
25	35,87	0	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (B. C.)
	28,54	5,29	
	22,78	9,34	
	18,57	12,76	
	14,05	17,66	
	12,77	20,50	
	13,90	22,00	
	15,50	22,51	
	18,62	22,92	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (B. C.)
	18,64	22,76	
	18,18	23,45	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (B. C.)
	17,57	25,63	
	18,09	29,10	
	17,62	30,94	
	18,52	31,76	
	21,00	31,10	

Die Bestimmungen von Engel stimmen mit den in den Tabellen für 0° angeführten Zahlen angenähert überein. Die von Bassett und Croucher bei 25° in den stark salzsauren Lösungen erhaltenen Werte weisen untereinander mitunter beträchtliche Abweichungen auf. Dies hängt mit den Schwierigkeiten bei der Behandlung der stark rauchenden Lösungen zusammen, die einen hohen Chlorwasserstoffdruck besitzen. Die Löslichkeitskurve in diesem Gebiet ist daher nur angenähert festgestellt. Sicher ist, daß als Bodenkörper unter den hier eingehaltenen Bedingungen nur die beiden in den Tabellen angegebenen Hydrate des Kobaltchlorides auftreten, deren Identität teils durch Analyse der gereinigten Produkte, teils durch Anwendung der Restmethode von Schreinemakers sichergestellt wurde. Von Bedeutung ist insbesondere, daß nach den Versuchen von Bassett und Croucher auch in den bei —15° oder —20° mit HCl gesättigten Lösungen kein saures Kobaltchlorid gebildet wird.

Eigenschaften der salzsauren Kobaltchloridlösungen sind S. 206 u. 214ff. behandelt.

Verbindungen von Kobaltchlorid mit Metallchloriden

Das Verhalten der gemischten Lösungen von Kobaltchlorid mit anderen Metallchloriden ist S. 206 u. 214ff. angeführt.

Lithium-Kobaltchloride

sind in größerer Zahl beschrieben. Auf die Existenz der Mehrzahl dieser Salze wird aus dem Verlauf der Schmelz- oder Löslichkeitskurven in den Systemen

$CoCl_2$—LiCl bzw. $CoCl_2$—LiCl—H_2O geschlossen. Nur das Salz $CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 3\,H_2O$ ist rein dargestellt worden. Gerade für dieses Salz gibt aber das Löslichkeitsdiagramm keinen Anhaltspunkt.

$CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 3\,H_2O$ kristallisiert nach Chassevant[374]) aus den konzentrierten Lösungen der Komponenten beim Verdunsten über Schwefelsäure. Saphirblaue monokline, sehr zerfließliche Kristalle, in absolutem Alkohol ohne Zersetzung löslich und daraus unverändert kristallisierbar. In Wasser nur in Gegenwart eines Überschusses an LiCl beständig. Im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O tritt nach Bassett und Sanderson[1935]) nur das Dihydrat der Verbindung und zwar erst bei 60° und darüber als Bodenkörper auf. Vielleicht besitzt das Trihydrat ein metastabiles Existenzgebiet.

$CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 2\,H_2O$ bildet nach Bassett, Sanderson[1935]) in gewissen Konzentrationsbereichen bei 60° und 80° im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O den Bodenkörper (vgl. S. 262). Saphirblaue, diamantähnliche Kristallplatten, die meist in Büscheln angeordnet sind. Die Konstitution soll einer der folgenden Formeln entsprechen: $[Li(H_2O)_2Li]\,[Co(H_2O)Cl_3]_2$ oder $[Li(H_2O)_2]_2\,[Cl_2CoCl_2CoCl_2]$.

$2\,CoCl_2 \cdot 3\,LiCl \cdot 6\,H_2O$ ist von Bassett, Sanderson[1935]) zwischen 25° und 60° als Bodenkörper im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O festgestellt worden (vgl. S. 262). Blaue, sehr kleine Kristallnadeln mit schiefen Endflächen, für welche die Konstitutionsformel $[Li(H_2O)_2]_3[Cl_3CoClCoCl_3]$ angenommen wird.

$CoCl_2 \cdot 2\,LiCl = Li_2CoCl_4$. Die Existenz dieser Verbindung bei hohen Temperaturen wurde aus der Erstarrungslinie der LiCl—$CoCl_2$-Gemische von Ferrari und Baroni[1471]) abgeleitet, Smp. = 558°; vgl. System $CoCl_2$—LiCl.

Daß auch bei Raumtemperatur in gewissen Lösungen von $CoCl_2$ und LiCl die Verbindung Li_2CoCl_4 vorhanden ist, scheint aus Untersuchungen von Gróh[1235,1391]) hervorzugehen. Gróh stellte nämlich fest, daß LiCl sich in acetonischen $CoCl_2$-Lösungen im Verhältnis 1,8 LiCl : 1 $CoCl_2$ löst, also angenähert in der zur Bildung von $2\,LiCl \cdot CoCl_2$ notwendigen Menge. Die Leitfähigkeitskurve der Lösungen von LiCl in $CoCl_2$-haltigem Aceton zeigt bei der Zusammensetzung Li_2CoCl_4 einen scharfen Knick. Auch Messungen von Absorptionsspektren, Potentialen, Überführungszahlen usw. in LiCl-haltiger $CoCl_2$-Lösung deuten auf die Existenz des $CoCl_4''$-Ions (vgl. auch S. 221). Zu demselben Ergebnis führen Messungen der Siedepunktserhöhung von alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid und Lithiumchlorid (Benrath[719])).

$CoCl_2 \cdot 2\,LiCl \cdot 2\,H_2O$ bildet nach Bassett und Sanderson[1935]) mit $LiCl \cdot H_2O$ blaue oktaedrische Mischkristalle, die innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O als Bodenkörper auftreten.

$2\,CoCl_2 \cdot 7\,LiCl \cdot 18\,H_2O$ tritt bei 0° und 25° als Bodenkörper im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O auf. Große blaue prismatische Kristalle mit dem Basiswinkel von ungefähr 90°. Die Verbindung soll der Konstitutionsformel $[Li_4(H_2O)_{10}]\,[Li_3(H_2O)_8]\,[Cl_5Co\text{-}Cl\text{-}CoCl_5]$ entsprechen (Bassett, Sanderson[1935])). Benrath[1397]) schrieb dem Salz die Formel $CoCl_2 \cdot 4\,LiCl \cdot 10\,H_2O$ zu.

System $CoCl_2$—LiCl (wasserfrei)

Die Ergebnisse der von Ferrari und Baroni[1471]) ausgeführten thermischen Analyse sind in Fig. 76 graphisch dargestellt. Wie man sieht, besitzt die

---

Literatur S. 508.

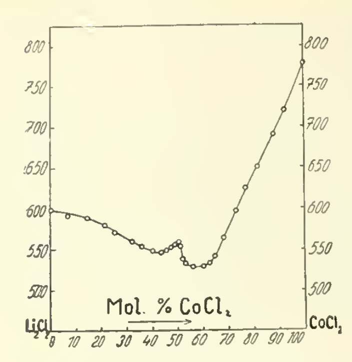


Fig. 76. Schmelzdiagramm im System $CoCl_2$-LiCl nach Ferrari, Baroni[1471]).

Schmelzkurve der Gemische bei dem Molverhältnis 1 Li_2Cl_2 : 1 $CoCl_2$ ein Maximum. Dies deutet auf die Existenz des Doppelsalzes Li_2CoCl_4*).

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O

sind von Benrath[1397]) bei 25°, von Bassett und Sanderson[1935]) bei 0°, 25°, 40° und 80° untersucht worden. Einzelne Beobachtungen haben die letztgenannten Autoren auch bei 45° und 60° angestellt. Die Ergebnisse sind in Tab. 104 und Fig. 77 wiedergegeben, wobei die Bodenkörper wie folgt abgekürzt bezeichnet sind:

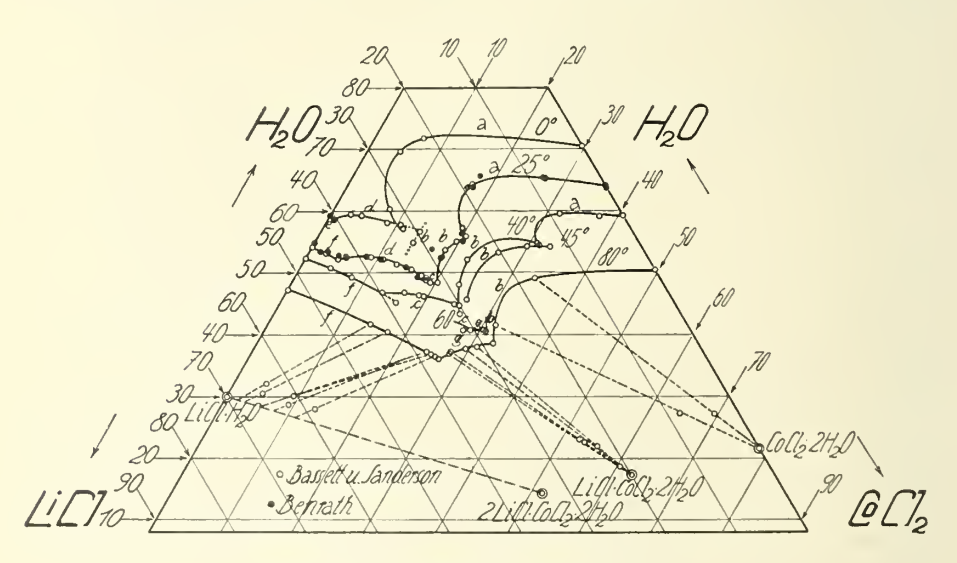


Fig. 77. System $CoCl_2$—LiCl—H_2O.

a = $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	e = $LiCl \cdot 2H_2O$
b = $CoCl_2 \cdot 2H_2O$	f = Feste Lösung
c = $2CoCl_2 \cdot 3LiCl \cdot 6H_2O$	g = $CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
d = $2CoCl_2 \cdot 7LiCl \cdot 18H_2O$	h = $LiCl \cdot H_2O$
d′ = $CoCl_2 \cdot 4LiCl \cdot 10H_2O$	

Zur Identifizierung der festen Phasen diente durchweg das Restverfahren von Schreinemakers. Um die Figur nicht zu unübersichtlich zu machen, ist der Verlauf der Restlinien nur bei der Isotherme von 80° eingezeichnet. Aus der Figur ist zu entnehmen, daß die verschiedenen Doppelsalze auf verhältnismäßig

*) Das verwendete Kobaltchlorid enthielt Nickelchlorid im Verhältnis 9,415 $CoCl_2$: 0,585 $NiCl_2$. Der in der Figur für 100% $CoCl_2$ angegebene Schmelzpunkt ist der Schmelzpunkt des $CoCl_2$-$NiCl_2$-Gemisches dieser Zusammensetzung. Der Schmelzpunkt des reinen Kobaltchlorides liegt niedriger (vgl. S. 232).

Tabelle 104

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$—LiCl—H_2O nach Bassett, Sanderson[1935]), bei 25° auch nach Benrath[1397]) (Auszug)

Gehalt d. Lösung in Gew.-Proz. CoCl₂	LiCl	Bodenkörper	Gehalt d. Lösung in Gew.-Proz. CoCl₂	LiCl	Bodenkörper
		Isotherme von 0°			
29,50	—	a	10,47	31,56	a + d
6,92	21,30	a	8,45	33,21	d
4,75	25,67	a	2,82	37,68	d
*)11,06	31,73	a	0,92	40,43	d + e
*)13,87	29,48	b + d	0,85	40,53	d + e
*)13,81	31,32	b	—	40,87	e
		Isotherme von 25°			
nach Benrath			nach Bassett, Sanderson		
36,39	—	a	35,87	—	a
16,63	19,45	a	19,36	23,36	a
20,35	24,21	a + b	20,56	23,48	a + b
19,95	23,96	b	19,69	25,07	b
16,89	29,10	b	20,32	31,06	b
16,68	33,38	b + d′	20,16	31,12	c
17,08	33,57	b + d′	*)17,25	33,24	c
14,93	34,15	d′	18,24	32,45	c + d
5,56	41,30	d′	18,36	32,68	c + d
4,41	42,63	d′ + h	17,60	32,96	d
2,62	43,92	h	5,58	41,95	d
—	45,19	h	4,55	43,11	d + f
			2,40	44,39	f
			—	45,85	h
		Isotherme von 40°			
40,96	—	a	24,30	30,68	c
31,35	13,94	a	16,36	36,75	c
30,85	14,06	a + b	13,19	39,74	c + f
22,40	25,10	b	*)16,04	38,66	f
*)25,71	30,76	b	4,17	44,88	f
24,99	30,06	b + c	—	47,47	h
		Isotherme von 45°			
32,93	12,78	b	26,13	20,33	b
29,76	15,84	b	25,52	28,56	b
		Isotherme von 60°			
30,23	28,80	b	28,62	30,57	c + g
30,62	28,67	b + g	*)27,84	31,64	g
		Isotherme von 80°			
49,5	—	b	26,29	37,25	f + g
31,67	26,67	b	25,85	37,48	f
32,84	28,44	b + g	14,26	43,90	f
30,73	31,01	g	—	52,71	h
27,49	35,20	g			

*) = metastabiles Gebiet.

enge Existenzbereiche beschränkt sind. Die Verbindung $2\,CoCl_2 \cdot 7\,LiCl \cdot 18\,H_2O$ (der Benrath die etwas abweichende Formel $CoCl_2 \cdot 4\,LiCl \cdot 10\,H_2O$ zugeschrieben hat) besteht nur bei 0—25°. Bei der letzten Temperatur tritt in einem sehr

Literatur S. 508.

schmalen Konzentrationsgebiet die von Benrath übersehene kobaltreichere Verbindung $2\,CoCl_2 \cdot 3\,LiCl \cdot 6\,H_2O$ neu auf. Ihr Beständigkeitsfeld erweitert sich bei 40°, sie existiert auch noch bei 60°, bei 80° ist sie verschwunden. Bei 60° und 80° ist das noch kobaltreichere Salz $CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 2\,H_2O$ beständig. In den an Lithiumchlorid reichen Lösungen besteht der Bodenkörper bei den Temperaturen von 25° und darüber aus festen Lösungen, die nach der Annahme von Bassett und Sanderson aus $LiCl \cdot H_2O$ und dem für sich nicht beständigen Doppelsalz $CoCl_2 \cdot 2\,LiCl \cdot 2\,H_2O$ aufgebaut sind.

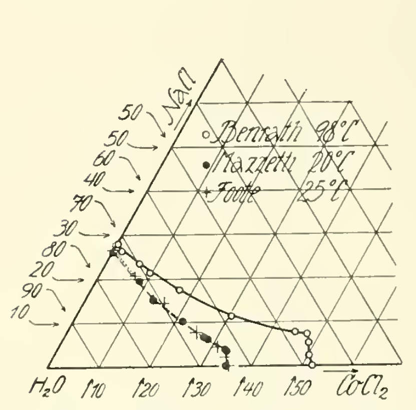


Fig. 78. System $CoCl_2$—NaCl—H_2O nach Mazzetti[1304]), Foote[1404]), Benrath[1397]).

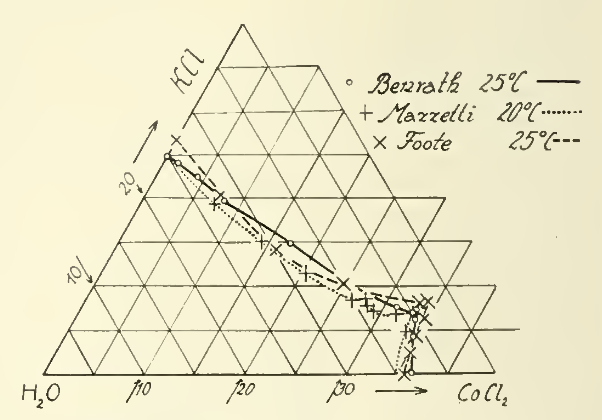


Fig. 79. System $CoCl_2$—KCl—H_2O nach Mazzetti[1304]), Foote[1404]), Benrath[1397]).

Über einige physikalische Eigenschaften von $CoCl_2$-LiCl-Lösungen ist bereits S. 214 (Farbänderung) berichtet worden.

Natrium-Kobaltchlorid und Kalium-Kobaltchlorid sind nicht bekannt. Die in Fig. 78 und 79 dargestellten Löslichkeitsbestimmungen von Mazzetti[1304]) bei 20°, von Foote[1404]) bei 25° und von Benrath[1397]) bei 25° und 98° C lassen erkennen, daß Doppelsalze aus Lösungen nicht zu erhalten sind.

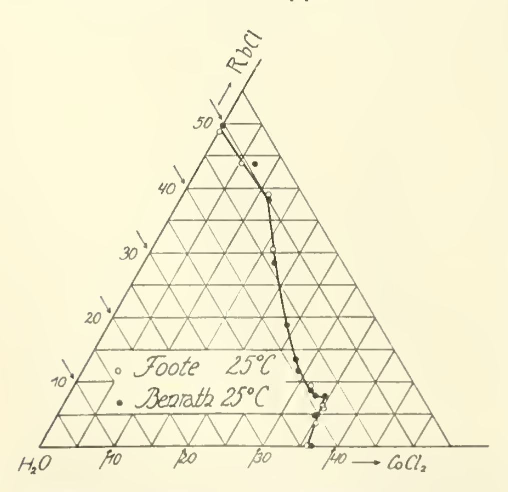


Fig. 80. System $CoCl_2$—RbCl—H_2O bei 25° C.

Die physikalischen Eigenschaften der $CoCl_2$—KCl oder $CoCl_2$—NaCl-Lösungen sind im Zusammenhang mit dem Farbwechsel S. 214 behandelt worden.

Rubidium-Kobaltchloride: Foote[1404]) stellte bei der Untersuchung der Lösungsgleichgewichte im System $CoCl_2$ — RbCl — H_2O zwei Doppelsalze mit den Formeln $RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $2\,RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ fest. Das erste konnte Benrath[1397]) bei einer neuen Untersuchung nicht wiederfinden, die Existenz des zweiten wurde dagegen bestätigt. Es ist violett gefärbt und in Wasser mit violetter Farbe löslich. Nach Benrath dürfte Foote ein homogen aussehendes Gemisch

von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $2RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ für $RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ gehalten haben. Wegen der Konstitution der Rubidium-Kobaltchloride vgl. Bassett, Sanderson[1935]).

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind in Tab. 105 und in Fig. 80 wiedergegeben.

Tabelle 105.

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$ — $RbCl$ — H_2O. Isotherme bei 25° C. ($D_1 = RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$, $D_2 = 2RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$)

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen				Bodenkörper	
nach Foote		nach Benrath		nach Foote	nach Benrath
% $CoCl_2$	% RbCl	% $CoCl_2$	% RbCl		
35,67	—	36,39	—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
35,20	3,38	34,42	4,72		
35,11	5,98	34,55	7,35	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + D_1$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + D_2$
34,92	6,20	34,30	7,50		
34,29	7,79	33,06	7,83	$D_1 + D_2$	D_2
34,43	7,56	32,21	8,45		
31,74	9,34	28,95	11,65	D_2	
		27,59	13,47		
16,09	30,52	23,95	18,83		
11,37	38,83	17,34	28,31	D_2 + RbCl	
11,62	38,03	12,06	38,00		
5,41	43,58	7,13	43,59	RbCl	RbCl
—	48,57	—	49,40		

Cäsium-Kobaltchloride: Es existieren mehrere wohldefinierte Salze. Über ihre Konstitution haben Bassett, Sanderson[1935]) Betrachtungen angestellt.

$CoCl_2 \cdot CsCl \cdot 2H_2O$ kristallisiert nach Campbell[416]) aus salzsauren Lösungen, welche auf 1 Co 0,4 oder weniger Cs enthalten; Existenzbereich im System $CsCl$—$CoCl_2$—H_2O vgl. unten.

Nach Campbell kleine blaue Tafeln, welche durch Wasser oder Alkohol zersetzt werden; nach Benrath[1397]) violett, nach Stelling und Olsson[1698]) blauviolett. Kanten des K-Röntgenabsorptionsspektrums vgl. S. 220.

Campbell erhielt auch ein rotes, offenbar wasserreicheres Salz vom Typus 1 CsCl : 1 $CoCl_2$, dessen genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

$CoCl_2 \cdot 2CsCl$ wird nach Campbell[416]) aus salzsauren Lösungen gewonnen, welche Cs : Co im Verhältnis 6 : 1 bis 0,4 : 1 enthalten. Beständigkeitsbereich neben Lösungen vgl. unten.

Große blaue Tafeln oder Prismen, deren Habitus von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Nach Campbell zersetzen Wasser oder Alkohol das Salz sofort, nach Benrath löst Wasser (kongruent) mit violetter Farbe (vgl. auch Spacu[1977])).

$CoCl_2 \cdot 3CsCl$ kristallisiert nach Campbell aus salzsauren Lösungen der Zusammensetzung Cs : Co = 12 : 1 bis 6 : 1; Existenzbereich im System $CsCl$—$CoCl_2$—H_2O vgl. unten.

Blaue, nach Vermande[998]) tetragonale Kristalle, die durch Wasser oder Alkohol zersetzt werden[416, 1397]). Die Abscheidung des Salzes kann zu einem sehr empfindlichen Nachweis von Kobalt verwendet werden; indem man eine

Literatur S. 508.

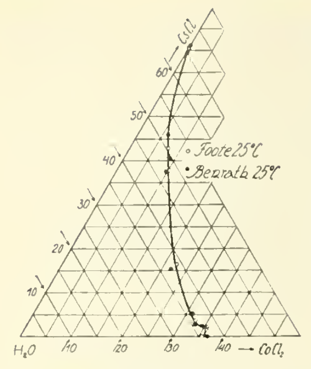


Fig. 81.
System $CoCl_2$—CsCl—H_2O bei 25° C.

gesättigte Lösung von CsCl mit dem festen Kobaltsalz versetzt. Empfindlichkeitsgrenze 0,0005 mg Co (Vermande[998])).

(Bringt man auf einem Objektträger Lösungen zusammen, die CsCl und $CoCl_2$ im Verhältnis 2:1 oder 1:1 enthalten, so entstehen nach Ducloux[1196]) zerfließliche Kristalle, vorherrschend rhombische und hexagonale Tafeln, von hellblauer, etwas grünlicher Farbe mit deutlicher Doppelbrechung. Die Zusammensetzung wurde nicht festgestellt, nach den Herstellungsbedingungen dürfte es sich aber um das Salz $2CsCl \cdot CoCl_2$ handeln.)

Die **Gleichgewichte im System CsCl—$CoCl_2$—H_2O** wurden von Foote[1404]) und Benrath[1397]) bei 25° untersucht. Wie Tab. 106 und Fig. 81 zeigen, stimmen die Resultate der beiden Forscher gut überein.

Tabelle 106
System $CoCl_2$ — CsCl — H_2O bei 25°
(Nonvariante Punkte.)

Zusammensetzung der Lösungen nach Foote		nach Benrath		Bodenkörper
% $CoCl_2$	% CsCl	% $CoCl_2$	% CsCl	
35,67	—	36,58	—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
35,66	1,86	—	—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + CsCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$
31,09	5,03	31,06	5,02	$CsCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O + 2CsCl \cdot CoCl_2$
8,98	40,56	9,18	40,26	$2CsCl \cdot CoCl_2 + 3CsCl \cdot CoCl_2$
0,25	65,48	0,25	64,63	$3CsCl \cdot CoCl_2 + CsCl$
—	65,61	—	66,10	CsCl

Ammonium-Kobaltochlorid scheint nicht zu existieren. Ein von Hautz[55]) als Doppelsalz $NH_4Cl \cdot CoCl_2 \cdot 6H_2O$ beschriebenes Produkt dürfte ein Mischkristall gewesen sein, denn, wie schon Merrick[228]) feststellte, und die unten angeführten Untersuchungen über die Lösungsgleichgewichte im System NH_4Cl—$CoCl_2$—H_2O bestätigen, bilden sich aus den gemischten Lösungen von $CoCl_2$ und NH_4Cl keine bestimmten Doppelverbindungen.

Die Mischkristalle, der sog. Kobaltsalmiak, sind in vieler Hinsicht den Mischkristallen ähnlich, die Ammoniumchlorid mit Nickelchlorid, Ferrichlorid und anderen Schwermetallchloriden bildet; vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 B 206. Sie zeigen wie diese anomale Doppelbrechung, anomalen Pleochroismus usw. Eine eingehende Untersuchung der Mischkristalle hat in der letzten Zeit Neuhaus[1694]). ausgeführt, in dessen Arbeit auch die ältere Literatur über diesen Gegenstand zusammengestellt ist. Nach seinen Angaben erhält man die besten Kristalle (1—3 mm groß), indem man die bei etwa 100° gesättigte, stark salzsäurehaltige, mit wechselnden Mengen Kobaltchlorid versetzte Salmiaklösung innerhalb 24 Stunden auf Zimmertemperatur abkühlt. Die Kristalle zeigen je nach dem Kobaltgehalt alle Farbgrade von praktisch farblos über schwach karminrot, blaurot bis tief dunkelblaurot. Die Kristalle sind l- bzw. r-Gyroeder, Ikositetraeder, sowie alle Übergänge zwischen beiden Formen. Immer sind die Kristalle stark verzerrt, die Kristallflächen sind uneben. In den Kristallen ist das Kobaltchlorid, wie bereits Foote[842]) annahm, sehr wahrscheinlich als Dihydrat, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, zugegen. Analysen der Mischkristalle hat auch Srebrow[1886]) ausgeführt.

Literatur S. 508.

Lösungsgleichgewichte im System $NH_4Cl—CoCl_2—H_2O$ wurden von Foote[842]) und Benrath[1397]) bei 25°, von Clendinnen[1101]) bei 60° untersucht. Die erhaltenen Löslichkeitskurven sind in den Fig. 82 und 83 wiedergegeben, die Tab. 107 (S. 268) enthält einen Auszug aus den Zahlenergebnissen.

Man sieht, daß die Mischkristalle bei 25° nur neben Lösungen beständig sind, die mehr als etwa 7,5% NH_4Cl enthalten, in Lösungen mit geringerem NH_4Cl-Gehalt bildet $CoCl_2 \cdot 6\,HO_2$ den Bodenkörper. Bei 60° besteht eine lückenlose Reihe von Mischkristallen; ein Teil derselben (von B bis C, gestrichelte Restlinien) ist metastabil. Sie bilden sich zuerst bei der Gleichgewichtseinstellung. Wenn die metastabilen Kristalle aber

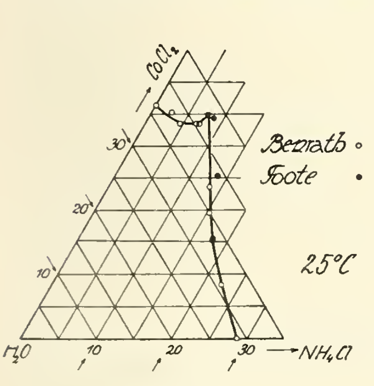


Fig. 82.
System $CoCl_2—NH_4Cl—H_2O$ bei 25° C.

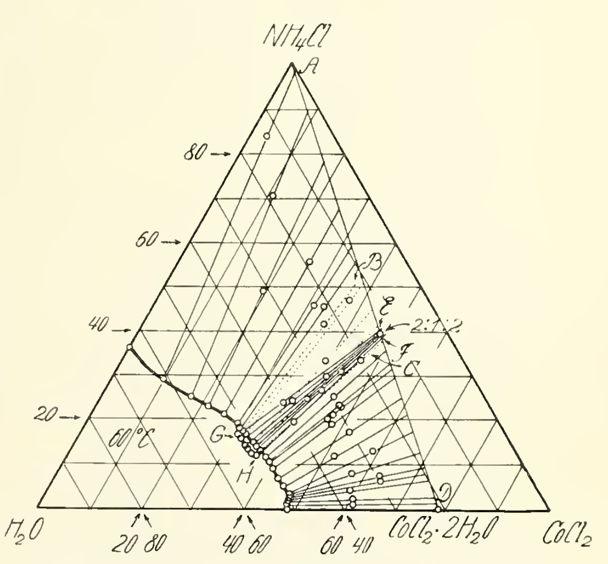


Fig. 83. System $CoCl_2—NH_4Cl—H_2O$ bei 60° C. Nach Clendinnen[1101]).

längere Zeit (mehr als 1 Tag) mit den zugehörigen Lösungen geschüttelt werden, so wandeln sie sich in die stabilen zwischen E und F liegenden Mischkristalle mit der zugehörigen Löslichkeitslinie GH um. Die Zusammensetzung der stabilen Produkte zwischen E und F entspricht sehr nahe einem Doppelsalz $CoCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$, dessen Existenz aber trotzdem von Clendinnen (vgl. auch Rivett, Clendinnen[1148])) verneint wird.

Die Dichte der gesättigten Mischlösungen ist von Clendinnen[1101]) bestimmt worden.

Hydrazinium-Kobaltchloride: $2\,N_2H_5Cl \cdot CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ wurde von Franzen und Lucking[804]) durch Eindunsten der Lösung der Komponenten im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4 erhalten. Braunrote Kristalle, in Wasser sehr leicht löslich; wird im Vakuumexsikkator unter Wasserverlust allmählich violett und bei 100° wasserfrei und dunkelblau.

Wahrscheinlich dieselbe Verbindung — aber mit 2,5 H_2O — erhielt Ferratini[829]) als er eine Lösung von 1 $CoCl_2 + 2N_2H_4 \cdot 2HCl$ trocken dampfte, den Rückstand mit Alkohol (94%) auskochte und das Filtrat abkühlte. Es kristallisierten weinrote luftbeständige Prismen ($2N_2H_5Cl \cdot CoCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$) die in Wasser stark, in Alkohol weniger löslich sind, bei 120° wasserfrei und violett werden und ei 213°—215° schmelzen.

Literatur S. 508.

Tabelle 107

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$—NH_4Cl—H_2O Isothermen bei 25° und 60° C (gekürzt)

Temp. °C	Zusammensetzung nach Gew.-Proz. Lösung NH_4Cl	Lösung $CoCl_2$	Rückstand NH_4Cl	Rückstand $CoCl_2$	Feste Phase	Autor
25	17,9	15,63	—	3,2	Mischkristalle NH_4Cl m. $CoCl_2 \cdot 2 H_2O$	Foote[842])
	13,59	25,19	83,01	13,52		
	8,75	34,28	35,12	50,66		
	7,45	35,24	34,02	49,64	Mischkristalle + $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$	
	7,62	34,61	7,07	55,27		
	28,52	—			Mischkristalle	Benrath[1397])
	22,27	8,37				
	17,95	15,07				
	15,28	19,62				
	13,27	23,62				
	7,18	33,52			$CoCl_2 \cdot 6 H_2O$	
	6,75	33,55				
	4,65	33,51				
	2,70	35,22				
	—	36,29				
60	29,10	10,11	83,10	3,67	Mischkristalle AD	Clendinnen[1101])
	22,96	21,98	48,52	19,78		
	18,15	30,66	45,15	33,38		
	17,74	31,24	41,23	35,20 (metastabil)		
	14,96	34,84	33,05	39,68 (metastabil)		
	13,08	37,05	33,02	46,85 (metastabil)		
	11,71	38,96	25,17	45,25		
	10,36	40,14	22,67	47,96		
	5,02	45,74	11,68	52,11		
	3,12	47,58	7,23	63,30		
	1,79	48,37	2,12	60,52		
	—	48,84	—	—		
	16,87	30,94	23,81	36,13	Mischkristalle EF	
	13,57	34,36	24,75	40,44		
	12,56	35,66	26,68	42,11		
	11,80	37,01	19,66	40,33		

Daneben (und nur durch Aussuchen trennbar) kristallisieren violette sternförmig gruppierte Nädelchen $2CoCl_2 \cdot 4N_2H_5Cl \cdot N_2H_4$, in H_2O stark, in Alkohoweniger löslich als vorstehende Verbindung; schmilzt bei 221—223° unter Zersetzung.

Calcium-, Strontium- und Barium-Kobaltchloride sind nicht bekannt. $CoCl_2$ und $CaCl_2$ sowie $CoCl_2$ und $SrCl_2$ geben nach der von Ferrari und Inganni[1574, 1699]) durchgeführten thermischen Analyse Eutektika bei 614 bzw. 564° C mit einem Gehalt von 45,7 bzw. 40,5 Mol-% $CoCl_2$. $CoCl_2$ gibt weder mit $CaCl_2$ noch mit $SrCl_2$ Mischkristalle, was die röntgenographische Untersuchung bestätigte.

Die *Lösungsgleichgewichte* in den Systemen $CaCl_2$—$CoCl_2$—H_2O und $SrCl_2$—$CoCl_2$—H_2O bei 25° wurden von Benrath[1397]) untersucht, Mazzetti[1304]) ermittelte die Isotherme bei 20° im System $BaCl_2$—$CoCl_2$—H_2O. Die Ergebnisse sind in Fig. 84 wiedergegeben. Als Abszisse ist das Molverhältnis der gelösten Salze in Prozent, als Ordinate die Anzahl von Molen Wasser, in der ein Mol des Salzgemisches gelöst ist, aufgetragen. Als Bodenkörper treten nur die Hydrate der Salzkomponenten, aber keine Doppelverbindungen auf. Bemerkenswert ist die

starke Herabsetzung der Löslichkeit von $CoCl_2$ durch $BaCl_2$, das fast in allen Konzentrationsverhältnissen den Bodenkörper bildet.

Die Dichten gesättigter Mischlösungen sind von Benrath[1397]) angegeben worden; über andere physikalische Eigenschaften der Mischlösungen wird im Zusammenhang mit dem Farbwechsel S. 214 berichtet.

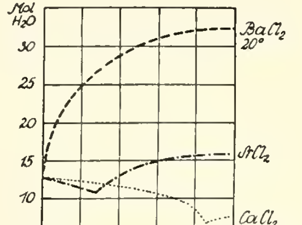


Fig. 84. Systeme $CoCl_2$—$CaCl_2$—H_2O (25°), $CoCl_2$—$SrCl_2$—H_2O (25°) und $CoCl_2$—$BaCl_2$—H_2O (20°). Wegen Bedeutung der Koordinaten s. S. 268.

Magnesium-Kobaltchlorid, $MgCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 8\,H_2O$ (= $[Mg(H_4O_2)_4]^{\cdot\cdot}[CoCl_4]''$), bildet nach Bassett und Croucher[1690]) tiefblaue Rhomboeder. Kleine Kristalle erscheinen im durchfallenden Licht rötlich gefärbt. Die vollkommene Reindarstellung des Salzes gelang nicht. Über den Existenzbereich im System $MgCl_2$—$CoCl_2$—H_2O vgl. unten.

Das System $CoCl_2$—$MgCl_2$ (wasserfrei) wurde von Ferrari und Inganni[1477]) durch thermische Analyse untersucht. Es ergab sich eine kontinuierliche Erstarrungskurve ohne Maxima oder Minima. Die Komponenten sind also im festen Zustande in jedem Verhältnis mischbar. Doppelverbindungen treten nicht auf.

Lösungsgleichgewichte im System $CoCl_2$—$MgCl_2$—H_2O bei 25°: Tab. 108 enthält einen Auszug aus den Untersuchungen von Benrath[1397]) und Bassett, Croucher[1690]). In Fig. 85 sind die Löslichkeitskurven wiedergegeben.

Tabelle 108

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$ — $MgCl_2$ — H_2O
(Isotherme von 25°; D = $CoCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$)

Zusammensetzung der Lösung in Gew.-Proz. $CoCl_2$	$MgCl_2$	Bodenkörper	Autor	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-Proz. $CoCl_2$	$MgCl_2$	Bodenkörper	Autor
36,27	—	$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Benrath[1397])	35,87	—	$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	Bassett, Croucher[1690])
29,94	4,75			28,78	6,20		
19,29	16,23			12,08	29,04		
13,12	26,11			12,43	28,89	$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + D	
10,86	29,49	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$		11,61	29,72	D	
5,43	28,47			10,00	31,00		
—	35,13			8,95	31,66	D + $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	
				8,64	31,95	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	
				4,44	34,00		
				—	36,20		

Die Werte von Benrath stimmen demnach mit jenen von Bassett und Croucher meist gut überein, die Existenz des Doppelsalzes übersah Benrath, da er die Bodenkörper nicht analysierte; die Bodenkörperanalysen von Bassett, Croucher sind der Fig. 85 zu entnehmen.

Physikalische Eigenschaften der $CoCl_2$—$MgCl_2$-Lösungen findet man bei Benrath[685]) (Siedepunkte) und Yajnik, Uberoy[1192]) (Dichte, Zähigkeit); sie sind bereits beim Farbwechsel der Lösungen erwähnt (S. 216 ff.).

Mercuri-Kobaltchlorid, $HgCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 4\,H_2O$, wurde von v. Bonsdorff[17]) sowie von Bassett und Croucher[1690]) aus den Lösungen der Komponenten erhalten. Karmesinrote quadratische Prismen mit abgeschrägten Ecken.

Der Verbindung kommt wahrscheinlich die Konstitutionsformel $[Co(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}[HgCl_4]''$ zu. Für die kationische Bindung des Kobalts spricht die rote Farbe (vgl. S. 219), für die Zugehörigkeit des Quecksilbers zum Anion

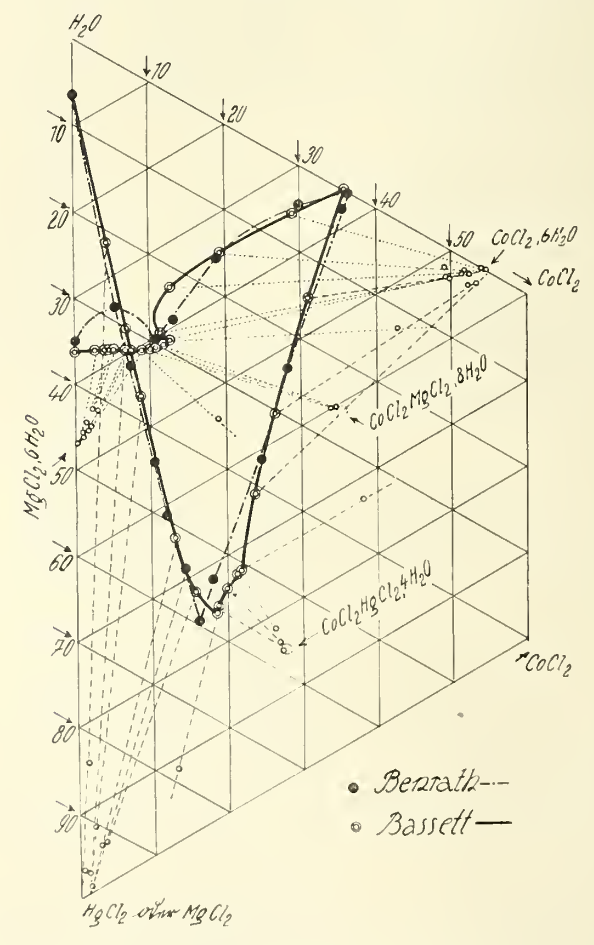


Fig. 85. Systeme $CoCl_2$—$MgCl_2$—H_2O und $CoCl_2$—$HgCl_2$—H_2O bei 25°.

sprechen die Form der Löslichkeitskurve im System $HgCl_2$—$CoCl_2$—H_2O (s. unten), ferner spektrochemische Untersuchungen (Hantzsch, Shibata[831]), Shibata, Inoue[1259b, 1306]), Inoue[1444])) und schließlich der Umstand, daß beim Mischen von Kobaltchlorid und Mercurichlorid eine deutliche Wärmetönung auftritt. Diese beträgt nach Varet[450]) beim Zusammenbringen der Lösungen von 1 $CoCl_2$ und 1 $HgCl_2$ + 0,90 kcal (18° C), bei Anwendung von 1 $CoCl_2$ und 2 $HgCl_2$ + 1,08 kcal (17° C). Hantzsch und Shibata schrieben der Verbindung eine kompliziertere Struktur zu, nämlich $[Co^{Cl}_{[HgCl_2]_2}]Co$ (vgl. auch S. 221).

Literatur S. 508.

Die **Gleichgewichtsverhältnisse im System $CoCl_2$—$HgCl_2$—H_2O** bei 25° wurden von Benrath[1397]) sowie Bassett und Croucher[1690]) untersucht. Während jener das Auftreten eines Doppelsalzes übersah, gelang es diesen die oben genannte Verbindung rein zu gewinnen und ihren Existenzbereich festzulegen. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen von Bassett und Croucher sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 85 wiedergegeben. In der Figur sind auch die von Benrath festgestellten Punkte gekennzeichnet.

Tabelle 109

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoCl_2$ — $HgCl_2$ — H_2O, Isotherme bei 25° nach Bassett und Croucher (Auszug; D = $CoCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$)

Zusammensetzung der Lösung nach Gew.-Proz.		Bodenkörper	Zusammensetzung der Lösung nach Gew.-Proz.		Bodenkörper
$CoCl_2$	$HgCl_2$		$CoCl_2$	$HgCl_2$	
35,87	—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	18,02	57,81	D + $HgCl_2$
30,69	15,14	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	15,14	56,54	$HgCl_2$
23,38	41,25	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	12,95	51,43	$HgCl_2$
21,54	51,00	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + D	6,70	30,26	$HgCl_2$
20,96	51,76	D	—	6,90	$HgCl_2$
18,34	56,95	D			

Wie man sieht, steigert das Kobaltchlorid die Löslichkeit des Mercurichlorides ganz bedeutend. Die Löslichkeitskurve ist demnach gegen den Wasserscheitel des Gleichgewichtsdreiecks konkav, während sonst die Kurven in Systemen von zwei Elektrolyten und Wasser konvex sind. Dies deutet darauf hin, daß sich in der Lösung komplexe Hg-haltige Anionen gebildet haben, wie denn überhaupt die Neigung des Mercurichlorides zur Bildung solcher Anionen groß ist.

Angaben über physikalische Eigenschaften der $CoCl_2$—$HgCl_2$-Lösungen im allgemeinen Teil S. 207, 210, 217.

Zink-Kobaltchloride sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die aus Löslichkeitsbestimmungen abgeleiteten Verbindungen sind unten angeführt.

System $CoCl_2$-$ZnCl_2$ (wasserfrei): Nach der von Ferrari, Inganni[1699]) sowie Bassett und Bedwell[1772]) ausgeführten thermischen Analyse liegt ein eutektischer Punkt nahe dem Schmelzpunkt von Zinkchlorid bei 311—313°. Doppelverbindungen treten nicht auf. Ferrari und Inganni beobachteten auch keine Mischkristalle, während nach Bassett und Bedwell zwar $CoCl_2$ rein ausgeschieden wird, dagegen $ZnCl_2$ feste Lösungen mit $CoCl_2$ bis zu einem Höchstgehalt von 7% $CoCl_2$ bildet. Die Schmelzen sind blau gefärbt. Diese Farbe wird auf undissoziiertes $CoCl_2$ zurückgeführt.

Die **Lösungsgleichgewichte im System $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O** bei 25°: Benrath[1397]) bestimmte nur wenige Punkte der Löslichkeitskurve und verzichtete auf die Untersuchung der festen Phasen. Aus der Form der Löslichkeitskurve (s. Fig. 88) und in Analogie zu den Verhältnissen im System $CoCl_2$—$CdCl_2$—H_2O (S. 273) schloß er auf die Existenz eines kongruent löslichen Doppelsalzes von der Zusammensetzung $2ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 12H_2O$.

Nach Bassett und Croucher[1690]) liegen die Verhältnisse in dem System $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O außerordentlich verwickelt. Die Autoren fanden nicht weniger als 8 feste Phasen, darunter 5 verschieden zusammengesetzte feste Lösungen, an deren Bildung 5 verschiedene Zinkkobaltchloride beteiligt sein

Literatur S. 508.

sollen. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Aufklärung des komplizierten Systems recht unvollkommene Analysenmethoden angewendet wurden, scheint es nicht ausgeschlossen, daß spätere Forscher in dem einen oder anderen Punkte zu anderen Resultaten kommen werden als Bassett und Croucher.

Der Verlauf der Löslichkeitskurve nach Bassett und Croucher ist in den Figg. 86 und 87 veranschaulicht. Fig. 86 enthält eine Übersicht über die ganze

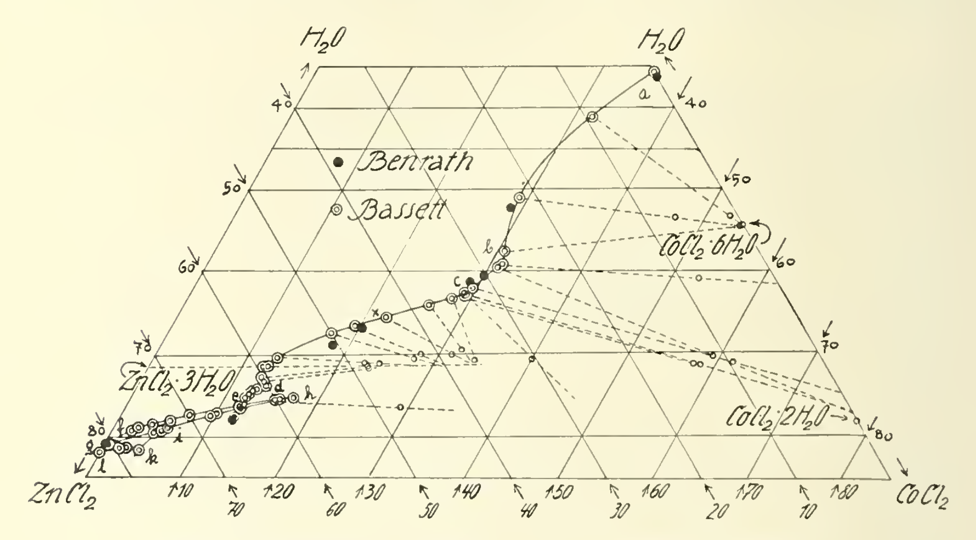


Fig. 86. System $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O bei 25°, Gesamt-Übersicht.

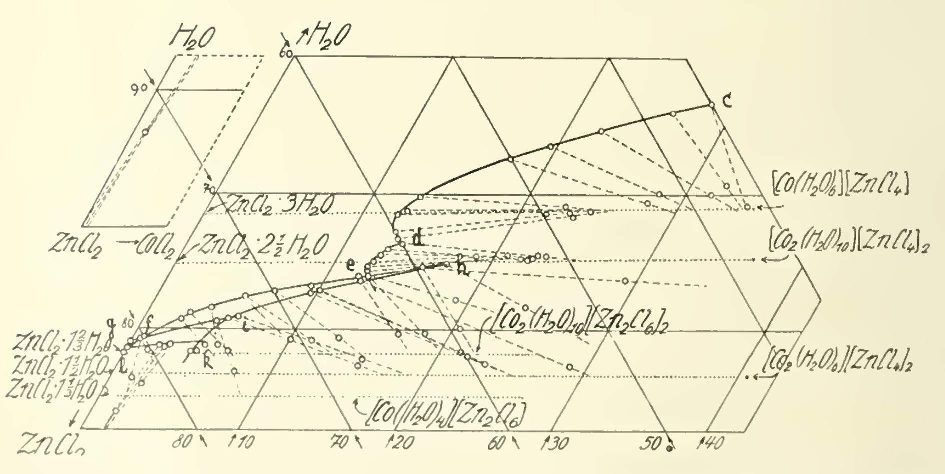


Fig. 87. System $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O bei 25°, unterer Teil des Diagrammes aus Fig. 86, vergrößert.

Löslichkeitskurve, in Fig. 87 ist ihr unterer Teil in doppeltem Maßstabe eingezeichnet. Die von Benrath ermittelten Punkte sind in der Fig. 86 mit • bezeichnet.

Bei den Übergangspunkten haben die Lösungen folgende Zusammensetzung:

Punkt	Gewichtsprozente		Bodenkörper
	$CoCl_2$	$ZnCl_2$	
a	35,87	—	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
b	31,20	27,91	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + CoCl_2 \cdot 2H_2O$
c	29,48	33,31	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ + feste Lösung A
d	13,60	60,09	feste Lösung A + feste Lösung B
e	13,00	63,00	feste Lösung B + feste Lösung C
f	0,61	80,02	feste Lösung C + feste Lösung E

Die weiteren Umwandlungspunkte, die zum Teil im metastabilen Gebiet liegen, sind experimentell nicht genau festgestellt. Die nachstehende Tabelle enthält die zu den einzelnen Kurvenstücken gehörigen festen Phasen:

Kurvenstück	Feste Phase
ab	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
bc	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$
cd	Feste Lösung A : rote quadratische Prismen, vermutliche Bestandteile : $ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$.
de	Feste Lösung B : dünne, rote, purpurstichige, quadratische Platten. Bestandteile: $ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 5H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$.
ef (und im metastabilen Gebiet lf und eh)	Feste Lösung C: rote, purpurstichige, lange Prismen mit schiefen Endflächen. Bestandteile: $2ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 5H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 1{,}666H_2O$.
fg (im metastabilen Gebiet fi)	Feste Lösung E: rote, purpurstichige, große, klare sechsseitige Platten. Bestandteile: $2ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 4H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 1{,}333H_2O$.
hk (metastabil)	Feste Lösung D, purpurrote, diamantähnliche Platten oder calcitähnliche Rhomben. Bestandteile: $ZnCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$ und $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$.
kl (metastabil)	$ZnCl_2$ wasserfrei, je nach der Behandlung der Lösung in hexagonalen Plättchen, oktaedrischen Formen oder langen Doppelpyramiden kristallisierend.

Cadmium-Kobaltchlorid, $2CdCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 12H_2O$ (nach Spacu und Caton[1307]) als $CdCl_6[Cd(H_2O)_6][Co(H_2O)_6]$ aufzufassen), wurde von v. Hauer[82]) durch Verdunsten der Lösung von 3 Mol. $CoCl_2$ und 4 Mol. $CdCl_2$ bei nicht zu hoher Temperatur in Form großer rhombischer Säulen von der Farbe des $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ erhalten; $a:b:c = 0{,}9126:1:0{,}3431$ (Grailich[103]), daselbst auch weitere kristallographische Daten).

Das Salz ist an trockener Luft und im Vakuum beständig, an feuchter Luft etwas zerfließlich, über Schwefelsäure verwittert es oberflächlich. Schmilzt bei etwas erhöhter Temperatur in seinem Kristallwasser, wird dunkelviolett, bei weiterer Temperatursteigerung wird es wieder fest und bläulich gefärbt. Bei 100° werden etwa 10 Mole Wasser abgegeben, bei 150—155° wird die Verbindung wasserfrei, um bei Rotglut nochmals zu schmelzen (v. Hauer).

Im **System $CoCl_2$—$CdCl_2$** (wasserfrei) konnten Ferrari und Inganni[1477]) kein Doppelsalz feststellen. Die Komponenten sind im festen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Die Erstarrungskurve der Mischungen verläuft durchaus kontinuierlich ohne Maximum oder Minimum.

System $CoCl_2$—$CdCl_2$—H_2O bei 25°: 1 g H_2O löst bei Zimmertemperatur 2,6577 g $2CdCl_2 \cdot CoCl_2 \cdot 12H_2O$ (Grailich[103])). Die von Benrath[1397]) festgestellte Löslichkeitskurve ist in Fig. 88 eingezeichnet.

Literatur S. 508.

Darnach ist zwischen 0 und 40 Mol-% $CdCl_2$ $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ Bodenkörper; dann folgt die Löslichkeitskurve (bc) des Doppelsalzes, das sich kongruent löst. Von c bis d ist $CdCl_2$ oder dessen Hydrat Bodenkörper. Die Bodenkörper selbst hat Benrath nicht untersucht.

Mangan-Kobaltchloride sind nicht bekannt. Aus den Schmelzgemischen von $MnCl_2 + CoCl_2$ scheiden sich nach Ferrari, Inganni[1477]) Mischkristalle in lückenloser Reihe aus.

Auch aus wäßrigen $CoCl_2$-$MnCl_2$-Lösungen konnten, wie eine Gleichgewichtsuntersuchung bei Raumtemperatur von Stortenbeker[441]) gezeigt hat, ausschließlich Mischkristalle erhalten werden. Dies ist zunächst auffällig, weil

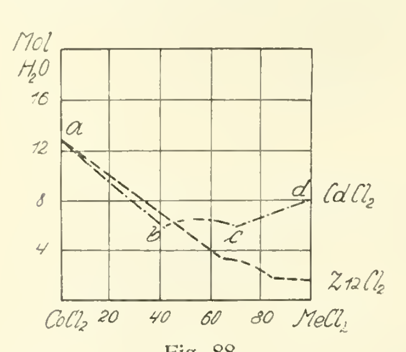


Fig. 88.
Systeme $CoCl_2$—$ZnCl_2$—H_2O und $CoCl_2$—$CdCl_2$—H_2O bei 25° nach Benrath[1397]). Bedeutung der Koordinaten s. S. 268.

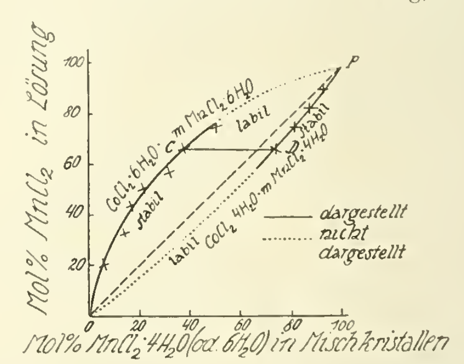


Fig. 89. System $CoCl_2$—$MnCl_2$—H_2O nach Stortenbeker[441]).

$CoCl_2$ bei Raumtemperatur als monoklines 6-Hydrat, $MnCl_2$ aber als 4-Hydrat kristallisiert. Von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ kennt man 2 (monokline) Formen: α, stabil und β, labil; $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ oder $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ sind dagegen nicht bekannt.

Aus den $MnCl_2$—$CoCl_2$-Lösungen scheiden sich nun nach Stortenbeker, wie die Fig. 89 erkennen läßt, vorzugsweise bei hohem $CoCl_2$-Gehalt rote Mischkristalle $(CoCl_2 \cdot m\,MnCl_2)\,6H_2O$(OC) aus, die mit $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ isomorph und an Luft zerfließlich sind, ihre Farbe hellt sich mit steigendem $MnCl_2$-Gehalt auf. In ihnen ist das (sonst nicht bekannte) $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ anzunehmen, und daher sind sie bei hohem Gehalt an diesem instabil.

Violette α-Mischkristalle $(CoCl_2 \cdot m\,MnCl_2)\,4H_2O$ erhält man vorzugsweise und stabil nur aus manganreicheren Lösungen (Fig. 89, Linie DP); sie ähneln den α-$MnCl_2 \cdot 4H_2O$-Kristallen, sind sehr hygroskopisch und enthalten das sonst nicht bekannte α-$CoCl_2 \cdot 4H_2O$, dessen Darstellung auch Stortenbeker nicht gelang. Neben der Lösung aus 1 Mol. $CoCl_2$, 2 Mol. $MnCl_2$ und 29,0 Mol. H_2O können bei 15° die beiden Mischkristalle $(CoCl_2 \cdot 0{,}59\,MnCl_2)\,6H_2O$ und $(CoCl_2 \cdot 2{,}9\,MnCl_2)\,4H_2O$ im stabilen Gleichgewicht sein („vollständig heterogenes" 4-Phasengleichgewicht im 3-Komponenten-System; Fig. 89, CD).

Gelegentlich gelang es auch Stortenbeker, aus manganreichen übersättigten Lösungen spontan oder durch Impfen violettrote Mischkristalle vom Typus des β-$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ zu erhalten, die der α-Form gegenüber stets instabil sein dürften.

Ferro-Kobaltchlorid ist nicht bekannt; die beiden Chloride sind nach Ferrari, Celeri und Giorgi[1569]) in festem Zustande in jedem Verhältnis mischbar. Die

Literatur S. 508.

Temperaturen des Kristallisationsbeginnes der Mischungen der Komponenten liegen auf einer geraden Linie, welche die Erstarrungspunkte der reinen Substanzen verbindet.

Aus Lösungen von $FeCl_2$ und $CoCl_2$ hat Stortenbeker[441]) Mischkristalle $(Fe, Co)Cl_2 \cdot 4H_2O$ erhalten.

Mit Ferrichlorid bestehen weder Doppelsalze noch Mischkristalle (vgl. Bd. IV/3, 2, B 210).

Nickel-Kobaltchlorid ist nicht bekannt. Im System $NiCl_2$—$CoCl_2$—H_2O bei 25° besteht der Bodenkörper aus einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen (Shibata, Inoue, Nakatsuka[1259b]), Osaka, Yaginuma[1474])).

Weitere Doppelverbindungen des Kobaltchlorides mit Metallchloriden sind nachstehend kurz beschrieben. Sie werden meist aus den Lösungen der Komponenten durch Verdunsten dargestellt und sind zum Teil Kobaltosalze von Chlorometallsäuren:

$SbCl_3 + 17CoCl_2 + 32H_2O$, violette, monoklin-prismatische Nadeln (Sauciuc[1857g]).

$BiCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 6H_2O$, hellrote, hygroskopische Prismen (Weinland, Alber, Schweiger[964])).

$4BiCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 12H_2O$, rote sechsseitige Täfelchen[964]).

$2TlCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 8H_2O$, rote hygroskopische Kristalle (Gewecke[750])).

$2AuCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 8H_2O$, gelbbraune trikline Krist., die bei 100° 2 Mol. H_2O verlieren (v. Bonsdorff[17]), Topsøe[213]), Groth[660])).

$Co(PtCl_4) \cdot 6H_2O$, rote, 4- oder 6seitige Tafeln, die bei 100° $5H_2O$ verlieren (Nilson[229])).

$Co(PtCl_6) \cdot 6H_2O$, braungelbe, trigonale, sehr zerfließliche Prismen (v. Bonsdorff[17]), Topsøe[168]), Topsøe, Christiansen[201]), Jörgensen[153])).

$Co(PtCl_6)$, aus dem 6-Hydrat bei 170°. Olivfarbig (Peters[751, 830])).

$Co(SnCl_6) \cdot 6H_2O$, Rhomboeder, an feuchter Luft zerfließlich, $a:c = 1:0{,}5103$, $\alpha = 127°\,50'$[201]), Dichte = 2,284[153]), = 2,298[733a]), (Jörgensen[153]), Groth[661]), Biron[662]), Druce[999]), Topsøe, Christiansen[201]), Goßner[733a])).

Andere Doppelverbindungen von $CoCl_2$:

$2JCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 8H_2O$, hygroskopische dunkelorangerote Nadeln, die sich an trockener Luft zu $CoCl_2$ zersetzen. Durch CCl_4 wird die Verbindung in festes $CoCl_2$ und gelöstes JCl_3 zerlegt (Weinland, Schlegelmilch[572])).

$3CuO \cdot CoCl_2 \cdot 4H_2O$, grünes kristallinisches Pulver, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz (Mailhe[566])).

$Hg(CN)_2 \cdot 2CoCl_2 \cdot 4$ oder $7H_2O$, gelbrote warzenförmige Kristalle (Poggiale[47]), Dexter[128])).

Die beiden folgenden Verbindungen wurden von Mailhe[554]) durch Einwirkung von HgO auf Kobaltchloridlösung erhalten: $3CoO \cdot HgCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$, grüne mikroskopische, viereckige Blättchen, $6CoO \cdot CoCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 20H_2O$, kristallinische, sehr dünne Körner.

Doppelverbindungen mit organischen Chloriden:

Äthylendiammonium-Kobaltchlorid, $[C_2H_4(NH_3)_2Cl_2]_2 \cdot CoCl_2 = [C_2H_4(NH_3)_2]_2 \cdot CoCl_6$ ist wasserfrei (blaue Tafeln, Kurnakow[493])) und als 6-Hydrat (hellgrüne, glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 254°, Grossmann und Schück[650])) bekannt.

Über ein Doppelsalz mit Diphenyläthylendiaminochlorhydrat vgl. Dubský, Langer[1817]).

18*

Hexamethylentetrammonium-Kobaltchlorid, $(C_6H_{12}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot CoCl_2 \cdot 16\,H_2O$, kristallisiert aus der salzsauren Lösung der Komponenten. Dicke krapplackfarbene Kristalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen (Rey[1309])).

Pyridinium-Kobaltchloride:

$(C_5H_6N)_2\,CoCl_4$, bildet sich nach Reitzenstein[492]) intermediär beim Erhitzen der Verbindung $5\,(C_5H_5N \cdot HCl) \cdot 2\,CoCl_2$, nach Percival und Wardlaw[1515]) entsteht das Salz analog der Dichinoliniumverbindung.

Kleine blaue Kristalle, aus Alkohol blaue Nadeln. Schmilzt bei 169—170°. Magnetische Suszeptibilität $\chi = 37{,}5 \cdot 10^{-6}$. In Wasser leicht zu einer roten Lösung löslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem stark löslich.

Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Alkohol ergab i = 2,14—2,23.

Molare Leitfähigkeit bei 18° (μ_{18°) der absolut alkoholischen Lösung:

v (Liter/Mol):	61,1	75,4	122,2	150,8	244,4
μ_{18° ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$):	30,8	33,0	38,0	38,0	43,2

Aus der Siedepunktserhöhung und der Leitfähigkeit lassen sich analoge Schlüsse ziehen wie bei dem Dichoniliniumsalz (Percival, Wardlaw[1515]).

Wegen des Absorptionsspektrums der alkoholischen Lösung gilt das bei dem Dichinoliniumsalz Gesagte (s. unten).

$5\,(C_5H_5N \cdot HCl) \cdot 2\,CoCl_2$, wurde von Reitzenstein[492]) beim Eindampfen der salzsauren Lösung von $CoCl_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ (vgl. S. 433) zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol oder auch durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf $CoCl_2$ und Pyridin erhalten. Dunkelblauer, kristallinischer Körper, der sich in Wasser mit roter Farbe löst. Verliert beim Erhitzen auf 100° 1 Mol. $C_5H_5N \cdot HCl$, schmilzt beim weiteren Erhitzen unter Zersetzung.

$2\,CoCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 6\,C_5H_5N \cdot HCl$, grünes luftbeständiges Kristallpulver, in Wasser, Alkohol und Äther löslich, in Amylalkohol wenig löslich, in Chloroform unlöslich (Spacu, Ripan[1119])).

Chinolinium-Kobaltchlorid, $(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot CoCl_2 = (C_9H_8N)_2 \cdot CoCl_4$ ist wasserfrei, und als Hydrat bekannt.

$(C_9H_8N)_2 \cdot CoCl_4$, wasserfrei, wurde von Percival und Wardlaw[1515]) nach Zusatz von Chinolin zu einer kalt gesättigten Lösung von Kobaltchlorid in mit HCl gesättigtem absoluten Alkohol durch Kühlen der Lösung erhalten.

Kleine hellblaue Kristalle, welche sich aus Alkohol in Form blauer unregelmäßiger Blättchen umkristallisieren lassen. Schmelzpunkt 170—171°. In Wasser leicht mit roter Farbe löslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem stark löslich.

Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung in Alkohol ergab i = 2,58—2,65.

Molare Leitfähigkeit bei 18° (μ_{18°) der alkoholischen Lösung:

v (Liter/Mol):	58,6	78,7	117,2	157,4	234,4	314,8
μ_{18° ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$):	29,9	30,2	31,2	30,8	33,5	34,4

Der Wert des osmotischen Faktors i weist darauf hin, daß das Salz ein ternärer Elektrolyt vom Typus $R_2[CoCl_4]$ ist und nicht ein Doppelsalz 2 Chin. $HCl \cdot CoCl_2$ (Chinoliniumchlorid gibt in Alkohol die normale Siedepunktserhöhung, also i = 1). Auch die Werte der Leitfähigkeit sprechen für ein Komplexsalz, denn für ein Doppelsalz vom Typus 2 Chin. $HCl \cdot CoCl_2$ sollte etwa bei

Literatur S. 508.

v = 160 μ_{18^0} = 53,4 sein, weil unter diesen Umständen für $CoCl_2$ in Alkohol μ = 18,4 (vgl. Rimbach, Weitzel S. 254), für Chinoliniumchlorid μ = 17,5 beträgt. Tatsächlich ist die Leitfähigkeit des Salzes aber nur etwa μ_{18^0} = 31.

Die Lösung des Salzes in Alkohol gibt dasselbe Absorptionsspektrum wie die Lösung von $CoCl_2$ in Alkohol. Daraus schließt Brode[1750]), daß das Salz in der alkoholischen Lösung in die Bestandteile $CoCl_2 + 2C_9H_7N \cdot HCl$ zerfallen sei (vgl. auch S. 212).

$(C_9H_8N)_2CoCl_4 \cdot 2\,H_2O$ wird nach Grossmann und Hünseler[626]) durch Einengen der Lösung von $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$ (vgl. S. 440) in verdünnter Salzsäure erhalten, nach Dehn[1308]) aus der salzsauren Lösung der Komponenten. Percival und Wardlaw[1515]) erhielten in der angegebenen Weise das 1-Hydrat, das beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wasserfrei wird.

Nach Grossmann und Hünseler grasgrüne tafelige Kristalle des monoklinen Systems, a : b : c = 1,924 : 1 : 1,2011, $\beta = 49^0\,49'\,30''$, in Wasser mit hellrosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe löslich. Nach Dehn große dunkelblaue rhomboedrische Platten, Schmelzpunkt 118⁰, leicht löslich in Alkohol und Acetonitril.

Doppelsalz mit Benzylchinoliniumchlorid, $(C_9H_7N \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Cl)_2 \cdot CoCl_2$, blaue Kristalle, Schmelzpunkt 210⁰ (Michailenko[1630])).

Chinaldinium-Kobaltchlorid, $(C_{10}H_{10}N)_2CoCl_4$, lichtblauer kristallinischer Niederschlag, der bei 239—240⁰ schmilzt, sich in Wasser leicht, in heißem Alkohol schwer löst (Percival und Wardlaw[1515])).

Kobalt(2)-bromid, Kobaltobromid

existiert wasserfrei und in Form mehrerer Hydrate

Wasserfreies Kobaltbromid, $CoBr_2$, wurde von Berthemot[18]) durch Einwirkung von Bromdampf auf glühendes *Kobalt* hergestellt. Nach Richards und Baxter[484]) erhitzt man schwammiges Kobaltmetall in einem Gemisch von Bromdampf, HBr und Stickstoff, wobei Kobaltbromid sublimiert (vgl. „Atomgewicht" S. 15 und auch Guareschi[860])).

Während selbst sehr fein verteiltes Kobalt durch flüssiges Brom erst bei dessen Siedepunkt angegriffen wird, erfolgt die Umsetzung nach Ducelliez und Raynaud[893]) schon bei Zimmertemperatur sehr glatt, wenn man das Metall zunächst mit Äther übergießt und hierauf Brom zufügt. Nach erfolgter Umsetzung wird der grüne Rückstand zur Entfernung des Äthers erhitzt, wobei chemisch reines Kobaltbromid zurückbleibt (vgl. auch S. 284).

Aus $CoCl_2$ kann Kobaltbromid durch Erhitzen im Bromwasserstoffstrom auf 500⁰ dargestellt werden (Crut[1171])).

Kobaltoxyd geht beim Erhitzen in einem mit etwas S_2Cl_2-Dampf beladenen Bromwasserstoffstrom vollständig in Kobaltbromid über. Der Chlorschwefeldampf darf nur auf 60—90⁰ erhitzt werden; HBr darf nicht durch den flüssigen Chlorschwefel hindurchgehen (Bourion[675])).

Hydrate des Kobaltbromids lassen sich durch sorgfältiges Erhitzen (unter Vermeidung des Schmelzens[923])) auf 130—150⁰ in die wasserfreie Verbindung überführen (Clark, Buckner[1073]), Hantzsch[1347]), Hieber, Mühlbauer[1637])), ebenso durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure (Clark, Buckner[1073]), vgl. auch Rammelsberg[37]), Hartley[210]), Guareschi[860])).

Kobaltbromid-Alkoholate (S. 282) liefern beim Erhitzen wasserfreies Salz.

Literatur S. 508.

Tabelle 110

Thermochemische Daten für $CoBr_2$ und dessen Hydrate

[ ] = fest; ( ) = Gas

Bildungswärme:

$[Co] + (Br_2) = [CoBr_2] + 63,8$ kcal (445—575°), ber. aus dem Gleichgewicht: $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2HBr$ (Crut[1171]))
$[Co] + Br_2 + aq = CoBr_2 \cdot aq + 72,94$ kcal (Thomsen[256]))
$[Co] + Br_2 + aq = CoBr_2 \cdot aq + 73,4$,, (Berthelot[483a]))
$[Co] + (Br_2) + aq = CoBr_2 \cdot aq + 80,8$,, (Berthelot[483a]))
$[Co] + (Br_2) + aq = CoBr_2 \cdot aq + 82,2$,, (Crut[1171]))

Lösungswärme:

$[CoBr_2] + aq = CoBr_2 \cdot aq + 18,4$ kcal (Crut[1171]))
$[CoBr_2 \cdot 6H_2O] + aq = CoBr_2 \cdot aq - 1,28$ kcal (Crut[1171]))

Hydratationswärme:

$[CoBr_2] + 6H_2O = CoBr_2 \cdot aq + 19,7$ kcal (Crut[1171]))

Für die freie Bildungsenergie F von geschmolzenem Kobaltbromid fanden Devoto und Guzzi[1513]) aus Messungen der Polarisationsspannungen E folgende Zahlen:

t° C	=	678	700	750	800	900
E (Volt)	=	0,652	0,680(?)	0,585	0,534	0,398
F (kcal)	=		29,07	26,99	24,62	18,36

Der Wert für 678° (Schmelzpunkt) ist aus den übrigen Zahlen durch graphische Extrapolation ermittelt, die Berechnung aus thermochemischen Daten ergibt für diese Temperatur F = 28,94 kcal, E = 0,627 V.

Eigenschaften: *Kristallform und -gitter.* Das durch Erhitzen der Hydrate erhaltene Anhydrid stellt eine amorphe grüne Masse dar, die beim Erhitzen im Vakuum sublimiert und dann glänzend grüne Kristallblättchen, -schuppen bzw. -tafeln bildet (vgl. u. a. Biltz, Birk[1118, 1120])). Nach den röntgenographischen Messungen von Ferrari und Giorgi[1514]) kristallisiert das Kobaltbromid hexagonal, Raumgruppe D_{3d}^3, Gittertypus des CdJ_2. Dimensionen der Elementarzelle: a = 3,685 ± 0,005 Å, c = 6,120 Å, c/a = 1,66.

Dichte: (pyknometrisch) D = 4,91 (Clark, Buckner[1073])), $D_{4°}^{25°} = 4,909$ (Richards, Baxter[484])), 4,849 (Biltz, Birk[1118])); (röntgenographisch) D = 5.027 (Ferrari, Giorgi[1514])).

Der *Schmelzpunkt* des in einem Strome von HBr und N_2 erhitzten Salzes wurde von Devoto und Guzzi[1513]) zu 678° bestimmt; Ferrari, Giorgi[1514]) fanden 687°.

Lichtabsorption s. bei CoJ_2 (S. 290).

Magnetismus: Die spez. magnetische Suszeptibilität von $CoBr_2$ (fest) wird nach Klemm und Schüth[1910, 1967]) durch Zufälligkeiten bei der Darstellung etwas beeinflußt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, betragen die Abweichungen bei den 2 untersuchten Präparaten bis zu 7%:

t° C	=	—191	—182	—78	+20	240
Präp. I $\chi \cdot 10^6$	=	197	—	87,0	58,3	31,1
Präp. II $\chi \cdot 10^6$	=	—	187	93,4	61,0	32,0
Magnetonen (Weiss, Mittel)	=	26,5	27,2	27,6	27,5	26,6

Aus Messungen an Lösungen berechneten Liebknecht und Wills[521]) für $CoBr_2$ die spez. Massensuszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = +47$ (18°); Falckenberg und

Oppermann[1050]) ermittelten auf demselben Wege $\chi \cdot 10^6 = +46{,}8$ (18°); dieser Wert ergab sich unabhängig von der Konz. bei 0,14 bis 2,1 molaren Lösungen.

Zersetzungsspannung s. oben.

Thermischer Zerfall und Reduktion durch Wasserstoff: Nach Guareschi[860]) spaltet Kobaltbromid beim Erhitzen reichlich Brom ab; es wird leichter durch H_2 reduziert als $CoCl_2$ (de Carli[1172])). Der Bromdampfdruck p_{Br_2} ist von Jellinek und Uloth[1260]) auf Grund einer Untersuchung der Reaktion: $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HBr$ berechnet worden, deren Gleichgewichtskonstante p^2_{HBr}/p_{H_2} in Verbindung mit der bekannten Dissoziationskonstanten von HBr-Gas die Größe p_{Br_2} (in Atmosph.) ergibt; vgl. S. 233. Die erhaltenen Zahlen sind in Tab. 111 angegeben, die auch die Tensionswerte für einatomiges Brom p_{Br} enthält.

Tabelle 111

Gleichgewichtskonstanten p^2_{HBr}/p_{H_2} und Br-Druck von $CoBr_2$

T absol.		773	848	923
$\log p^2_{HBr}/p_{H_2}$	=	— 1,518	— 0,802	— 0,110
$\log p_{Br_2}$	=	— 9,40	— 8,06	— 6,85
$\log p_{Br}$	=	— 8,58	— 7,31	— 6,20

Bodenkörper: Co fest, $CoBr_2$ fest.

Die in Tab. 111 zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsisochore sind von Jellinek und Uloth[1260]) nach dynamischem Verfahren (Strömungsmethode) bestimmt worden. Nach einem statischen Verfahren hat Crut[1171]) zwei Isothermen der Reaktion $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HBr$ (bei 445° und 576°) ermittelt; seine Werte sind in Tab. 112 enthalten.

Crut hat den Gasdruck p in mm und den zugehörigen Prozentgehalt des Gases an HBr angegeben. Um einen Vergleich mit den Messungen von Jellinek und Uloth zu ermöglichen, sind in Tab. 112 auch die aus Cruts Daten berechneten Werte von $\log p^2_{HBr}/p_{H_2}$ (Drucke in Atm.) mitgeteilt.

Tabelle 112

Teildrucke von HBr und Gleichgewichtskonstanten p^2_{HBr}/p_{H_2} der Rk.: $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HBr$

t = 445° C	p	=	656,1	474,6	333,5	226,1	145,5 mm Hg
	% HBr	=	8,7	10,15	13,13	15,25	18,16
	$\log p^2_{HBr}/p_{H_2}$	=	— 2,145	— 2,145	— 2,060	— 2,088	— 2,113
t = 576° C	p	=	706	483,3	243,5 mm Hg		
	% HBr	=	50,9	58,9	71,7		
	$\log p^2_{HBr}/p_{H_2}$	=	— 0,310	— 0,270	— 0,235		

Man sieht, daß die Gleichgewichtskonstanten p^2_{HBr}/p_{H_2} bei 445° (718° absol.) unregelmäßig um einen Mittelwert (— 2,110) schwanken; bei 576° (849° absol.) weisen sie dagegen einen ausgesprochenen Gang auf. In Fig. 90 sind die Zahlen von Jellinek und Uloth und die Mittelwerte der Messungen von Crut graphisch dargestellt. Der von Crut für 718° abs. gefundene Wert liegt darnach mit den Zahlen von Jellinek und Uloth auf einer glatten Kurve, die Konstante für 849° abs. fällt aber heraus. Hier scheint ein Messungsfehler vorzuliegen. Crut berechnete aus seinen Messungen (ebenso wie bei der Reaktion zwischen $CoCl_2$ und H_2, S. 233) die Reaktionsisochore

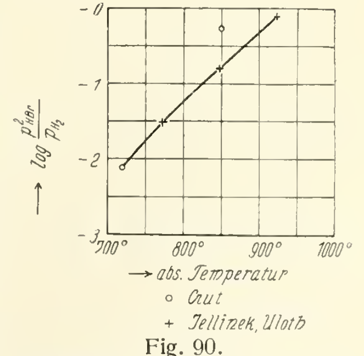


Fig. 90.
Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2HBr$.

$\log p^2_{HBr} \cdot P/p_{H_2} = -39200/4{,}571\,T + 11{,}87$; die experimentell nicht bestimmte Reaktionswärme (39,2 kcal) wurde dabei rechnerisch abgeleitet.

Kobaltbromid ist hygroskopisch und geht an der Luft unter Rotfärbung allmählich in $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ über (Rammelsberg[37]), Richards und Baxter[484])). Als Zwichenglied bildet sich dabei ein blauviolettes Salz von der ungefähren Zusammensetzung $CoBr_2 \cdot 3\,H_2O$ (Guareschi[860])).

Löslichkeit: In Wasser löst sich das Kobaltbromid leicht mit roter Farbe (s. S. 282), die Lösungswärme ist S. 278 angegeben. In vielen organischen Lösungsmitteln ist das Salz ebenfalls leicht löslich (s. S. 284), von anorganischen nichtwäßrigen Flüssigkeiten löst Arsentribromid, $AsBr_3$, kaum, Chlorschwefelsäure, $SO_2\langle{}^{Cl}_{OH}$ löst mit blaßgelber Farbe. Die Farbe wird allmählich dunkler und geht schließlich in braungelb über (Walden[565])).

Molekulargewicht in Lösungen s. S. 285.

Konstitution: Nach Hantzsch und Carlsohn[1348]) ist Kobaltbromid ebenso wie das Chlorid als Pseudosalz aufzufassen, jedoch ist es weniger stabil als dieses.

Kobaltbromid-Hydrate

Unter den Hydraten des Kobaltbromides ist $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ das wichtigste. Von den anderen in der Literatur verzeichneten Hydraten sind einige nicht sichergestellt. Die gegenseitigen Beständigkeitsverhältnisse der Hydrate sind nicht untersucht.

Kobaltbromid-6-Hydrat, $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$, wird durch Eindunsten der wäßrigen Kobaltbromidlösung über Schwefelsäure (Rammelsberg[37])) erhalten, ferner durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bis zum Auftreten tiefblauer Farbe und darauffolgendes Kühlen mit Eiswasser. Das Produkt enthält in diesem Falle aber kleine Mengen der rhombischen Prismen des Dihydrates (Clark, Buckner[1073])).

Rote Prismen (Guareschi[860])), purpurrote (Clark, Buckner[1073])), blaßrote (Richards, Baxter[484])) Kristalle, die nach Hartley[210]) bei 100°, nach Guareschi[860]) aber bei 47—48° schmelzen; wahrscheinlich handelt es sich um „inkongruentes" Schmelzen, vgl. S. 235. Dichte $D^{25}/_{4^0} = 2{,}46$ (Clark, Buckner[1073])). Das Salz zerfließt an der Luft; es gibt über Schwefelsäure zuerst $4\,H_2O$[1347]) dann mit der Zeit den Rest vollständig ab[1073]), ebenso beim Erwärmen auf 130—150° (vgl. S. 277). Lösungswärme in Wasser und Hydratationswärme s. Tab. 110 (S. 278).

$CoBr_2 \cdot 5{,}5\,H_2O$ (?), rötlich (Guareschi[860])).

$CoBr_2 \cdot 5\,H_2O$ wurde von Guareschi[860]) durch Entwässerung des 6-Hydrates erhalten, von Clark und Buckner[1073]) durch Aufbewahren des 6-Hydrates über wasserfreiem Kobaltbromid bis zur Erreichung des Gleichgewichtes. Pfirsichblütfarbene Kristalle[860]).

$CoBr_2 \cdot 4\,H_2O$ (?), violettrötlich, Schmelzpunkt 70—71° (Guareschi[860])).

$CoBr_2 \cdot 2\,H_2O$ wurde von Hartley[210]) durch Schmelzen des 6-Hydrates bei 100° hergestellt. Nach Hantzsch[1347]) entsteht es beim Entwässern des 6-Hydrates im Exsikkator über P_2O_5. Clark und Buckner[1073]) erhielten es als Nebenprodukt bei der Darstellung des 6-Hydrates (siehe oben). Weitere Angaben über die Bildung bei Guareschi[860]). Rhombische Prismen (Clark, Buckner[1073])), die nach Hartley[210]) purpurblau, nach Guareschi[860]) rötlichviolett gefärbt sind.

$CoBr_2 \cdot H_2O$ bildet sich nach Hantzsch[1347]) beim Erhitzen von $CoBr_2 \cdot 2\,H_2O$ auf 90°, nach Guareschi[860]) auf 80°. Blau, sehr hyroskopisch.

$CoBr_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$ (?) glaubte Guareschi[860]) bei der Entwässerung von $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ beobachtet zu haben.

Löslichkeit der Hydrate: Es ist nur eine Angabe von Etard[364]) vorhanden, wonach die gesättigte Lösung bei 59°: 66,7, bei 75°: 66,8, bei 97°: 68,1% $CoBr_2$ enthält; ob $CoBr_2$ oder ein Hydrat Bodenkörper ist, wird nicht angegeben.

Wäßrige Lösung von Kobaltbromid

Die Lösung wird außer durch Auflösen von $CoBr_2$ und seinen Hydraten in Wasser durch Erhitzen von Kobaltmetall mit Brom und Wasser, besonders in Gegenwart von Platin (Berthemot[18])) oder durch Behandeln von Kobalthydroxyd oder -karbonat mit Bromwasserstoffsäure (Clark, Buckner[1073])) erhalten.

Bildungswärme des gelösten $CoBr_2$ vgl. Tab. 110, S. 278.

Dichte nach Heydweiller[1049]):

g.-Äquival./Liter =	0,5	1	2	3	4
D 18°/18° =	1,04802	1,0953	1,1893	1,2822	1,3744

Gefriertemperaturen nach Isaachsen[363]):

g $CoBr_2$ in 100 g Wasser	2,647	4,816	7,440
Gefriertemperatur	— 0,611°	— 1,119°	— 1,827°
Molekulare Erniedrigung	— 5,052	— 5,084	— 5,373

Die Lösung war auch bei der höchsten Konzentration rot gefärbt.

Siedetemperaturen nach Isaachsen[363]):

g $CoBr_2$ in 100 g Wasser	1,809	3,500	5,221	7,004
Siedepunktserhöhung	0,111°	0,207°	0,323°	0,443°
Molekulare Erhöhung	1,330	1,294	1,354	1,385

Die Lösung war in allen Fällen rot.

Lichtbrechungsvermögen: Messungen von Limann[1074]) (vgl. auch Heydweiller[1211])) an Kobaltbromidlösungen mit m g-Äquival. $CoBr_2$/Liter bei 18°:

Tabelle 113

(n = Brechungszahl der Lösung, n_0 = Brechungszahl des Wassers).

$10^5\,(n - n_0)$ für die Linien

m	Hα	D	Hβ	Hγ
0,5	909	920	949	971
1	1802	1827	1884	1929
2	3558	3603	3714	3801
4	6971	7061	—	—

Molekularrefraktion, nach der Formel von Lorenz-Lorentz berechnet, R = 26,03.

Dispersion $\delta_{D\alpha} = (\delta_{n_D} - \delta_{n_\alpha})/m = 22{,}4$; $\delta_{\gamma D} = (\delta_{n_\gamma} - \delta_{n_D})/m = 101{,}0$.

Die folgenden Messungen sind von Roberts[1212]) an Lösungen mit 10% $CoBr_2$ ($d_{20} = 1{,}100$) bei 20° ausgeführt.

Tabelle 114

Brechungszahlen (n) bei 20° für verschiedene Wellenlängen

λ (μ) =	0,5893	0,5780	0,5461	0,4264	0,4082	0,3922	0,3780	0,3651	0,3535
$n_{20°}$ =	1,3520	1,3525	1,3538	1,3613	1,3631	1,3648	1,3666	1,3685	1,3704

Literatur S. 508.

Farbe und Lichtabsorption: Die wäßrige Lösung von Kobaltbromid ist rot gefärbt. Wenn die Konzentration genügend hoch ist, färbt sie sich beim Erwärmen blau. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Lösungen von Kobaltchlorid.

Die Absorptionsspektra sind S. 208ff. behandelt.

Magnetische Drehung s. S. 201.

Die *magnetische Suszeptibilität* des Kobaltbromides in wäßriger Lösung wurde von Liebknecht und Wills[521]) zu $\chi \cdot 10^6 = +47$ bei 18°, von Falckenberg und Oppermann[1050]) zu $\chi \cdot 10^6 = +46{,}8$ ebenfalls bei 18° bestimmt. Innerhalb der Molarkonzentrationen 2,1—0,14 ist der Wert unabhängig von der Konzentration (Falckenberg und Oppermann[1050])). Die unmagnetische $CoBr_2$-Lösung, bei der sich der Paramagnetismus des Salzes und der Diamagnetismus des Wassers gerade aufheben (vgl. S. 245), hat die Konzentration 3,81 g Co/l (Quartaroli[955a])).

Elektrische Leitfähigkeit: Tab. 115 enthält Werte für die Äquivalentleitfähigkeit Λ bei verschiedenen Temperaturen; die Werte von Jones und Mitarbeitern sind umgerechnet.

Tabelle 115

Äquivalentleitfähigkeit von $CoBr_2$ nach Jones und Mitarbeitern[761, 801, 828]) (J) und Althammer[861]) (A) in $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$

vl/Äq. =	2	4	16	32	64	128	256	512	1024	2560	5120	
$\Lambda_{0°}$ =	46,7	50,5	56,1	—	61,6	—	63,5	64,2	65,9	—	—	(J)
$\Lambda_{25°}$ =	82,7	91,3	103,0	—	114,0	—	119,5	123,0	125,0	—	—	(J)
$\Lambda_{25°}$ =	—	—	—	102,7	108,0	112,7	116,9	120,3	123,0	126,5	127,4	(A)
$\Lambda_{50°}$ =	127,1	137,9	159,2	—	175,2	—	187,7	—	197,0	—	—	(J)

Für die Äquivalentleitfähigkeit Λ konzentrierterer Lösungen bei 18° fand Heydweiller[1049]):

c =	0,5	1	2	3	4 g-Äqu. $CoBr_2$/l
$\Lambda_{18°}$ =	73,3	65,5	54,7	(45,2)	37,56 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Die elektrische Leitfähigkeit einer Löusng mit 21,8% $CoBr_2$ läßt sich nach Isaachsen[363]) zwischen 20 und 74° durch die Gleichung $\lambda_{t°} = \lambda_{20°}\,[1 + 0{,}02077\,(t - 20)]$ darstellen. Einzelwerte sind aber nicht angeführt, auch nicht der Wert für $\lambda_{20°}$.

Verbindungen von Kobaltbromid mit organischen Stoffen (Solvate)

Methylalkoholate:

$CoBr_2 \cdot 6\,CH_3OH$ (= $[Co(CH_3OH)_6]Br_2$) wird erhalten, indem man die blaue, stark konzentrierte Lösung von Kobaltbromid in reinem Methylalkohol auf — 20° abkühlt. Die Lösung wird rotviolett und erstarrt fast völlig zu hellroten Kristallen des Alkoholates (Hantzsch[1347])), die nach Lloyd, Brown, Bonnell und Jones[1440])) hexagonal sind.

Dissoziationsdruck p: t° C =	10	20	30	(Lloyd u. Mitarb.[1440]))
p (mm Hg) =	14,4	31,0	64,1	

Bei 130° geht die Verbindung in $CoBr_2$ über (Hantzsch[1347])).

Über das Existenzgebiet neben Lösung siehe unten.

$CoBr_2 \cdot 3\,CH_3OH$, lichtblau, Dissoziationsdruck bei 20°: 17 mm Hg (Lloyd und Mitarbb.[1440])); Existenzgebiet s. unten.

$CoBr_2 \cdot 2\,CH_3OH$ entsteht wie die entsprechende $CoCl_2$-Verbindung (S. 256). Nach Hantzsch[1347]) blaue Kristalle, nach Lloyd und Mitarb.[1440]) aber fahlrosa. Dissoziationsdruck bei 20⁰: 10 mm Hg (Lloyd[1440])). Zerfließt an der Luft, geht bei 130⁰ in $CoBr_2$ über. Mit Methylalkohol angefeuchtet löst sich die Verbindung leicht in Chloroform mit blauer Farbe (Hantzsch[1347])).

System $CoBr_2$—CH_3OH: Lloyd, Brown, Bonnell und Jones[1440]) untersuchten die Löslichkeitsgleichgewichte dieses Systems (Tab. 116).

Tabelle 116
Löslichkeit der Methylalkoholate von $CoBr_2$

t⁰ C	20	30	35	37	40	50	60	70	80
g $CoBr_2$/g CH_3OH	0,430	0,586	0,800	0,943	1,248	1,419	1,531	1,690	1,906
Bodenkörper	$CoBr_2 \cdot 6CH_3OH$				$CoBr_2 \cdot 3CH_3OH$			$CoBr_2 \cdot 2CH_3OH$	

Der Umwandlungspunkt zwischen Di- und Trialkoholat ist nicht festgestellt.

Äthylalkoholate:

$CoBr_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$, blaues Salz, das neben seiner gesättigten Lösung bis 65⁰ beständig ist (siehe unten).

Dissoziationsdruck p: t⁰ C	10	20	30	40	50	(Lloyd u. Mit-
p (mm Hg)	1,51	4,16	10,5	25,6	50,6	arb.[1440])).

$CoBr_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$ (= $Co(O \cdot C_2H_6)_2Br_2$), entsteht durch Eindunsten der alkoholischen Lösung von $CoBr_2$ im Vakuum über P_2O_5 · Blau, zerfließt an der Luft langsam unter Wasseranziehung und geht über 100⁰ in $CoBr_2$ über (Hantzsch[1347])). Dissoziationsdruck bei 20⁰: 2 mm Hg (Lloyd und Mitarb.[1440])).

System $CoBr_2$—C_2H_5OH:

Tabelle 117
Löslichkeit der Äthylalkoholate von $CoBr_2$

t⁰ C	10	20	30	40	50	60	70	80
g $CoBr_2$/g C_2H_5OH	0,706	0,771	0,849	0,959	1,050	1,208	1,271	1,294

Bis 65⁰ bildet $CoBr_2 \cdot 3\,C_2H_5OH$ den Bodenkörper, oberhalb dieser Temperatur $CoBr_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$ (Lloyd und Mitarb.[1440])).

Benzylalkoholat, $Co(C_6H_5CH_2 \cdot OH)_4Br_2$, scheidet sich aus der heiß gesättigten blauen Lösung von $CoBr_2$ in Benzylalkohol beim Abkühlen in roten Kristallen ab, die an der Luft unter Gewichtszunahme blau, über P_2O_5 wieder rot werden (Hantzsch[1347])).

Glykolate: $CoBr_2 \cdot 3\,C_2H_4(OH)_2$ entsteht aus der warm gesättigten tiefblauen syrupösen Lösung von $CoBr_2$ in Äthylenglykol beim Stehen im Vakuum über P_2O_5. Kann aus Alkohol umkristallisiert werden.

Kleine rosafarbene Kriställchen, die bei 79⁰ zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erstarren wieder rot wird. Löst sich in Wasser mit roter Farbe, in absoluten Alkoholen und in Azeton unzersetzt mit blauer Farbe. Mit AgCl oder $AgNO_3$ entsteht aus der alkoholischen Lösung die entsprechende Triglykolverbindung von $CoCl_2$ (s. S. 257) oder von $Co(NO_3)_2$ (s. S. 371), mit KJ die CoJ_2-Verbindung (S. 292). KOH oder Ag_2O zersetzen unter Abscheidung von $Co(OH)_2$ (Grün und Boedecker[762])). Über die Konstitution der Verbindung vgl. auch Hantzsch[1347]).

$CoBr_2 \cdot 2\,C_2H_4(OH)_2$, entsteht aus der vorigen Verbindung beim Stehen über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur. Lilafarbene undeutliche Kriställchen, die bei 74⁰ schmelzen und in den gleichen Lösungsmitteln löslich sind wie die Triglykolverbindung (Grün, Boedecker[762])).

Literatur S. 508.

Pinakonverbindung, $CoBr_2 \cdot 3\,(CH_3)_4 \cdot C_2(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$, himbeerrote Kristallplatten, die bei 136° schmelzen, bei längerem Erhitzen auf 100—125° aber glatt in $CoBr_2$ übergehen (Grün, Boedecker[762]).

Formaldehydverbindung, tiefblau (Guareschi[860]).

Acetonat, $CoBr_2 \cdot C_3H_6O$, bildet in gesättigten Lösungen von Kobaltbromid in Aceton zwischen 0° und 40° den Bodenkörper (siehe unten). Große dunkelblaue Kristalle mit den Dissotiationsdrucken p:

t°C =	10	15	20	25	30
p (mm Hg) =	4,0	7,5	11,7	17,2	25,2

log p ist eine lineare Funktion von $1/T_{(abs)}$ (Bell, Rowlands, Bamford, Thomas, Jones[1638]).

Tabelle 118

Löslichkeiten im System $CoBr_2 — C_3H_6O$

t° C =	0	10	25	27	30	40
g $CoBr_2$/g C_3H_6O =	0,541	0,543	0,650	0,687	0,696	0,924

In dem ganzen untersuchten Temperaturbereich bildet $CoBr_2 \cdot C_3H_6O$ den Bodenkörper (Bell und Mitarbb.[1638]).

Acetophenonverbindung, $(CH_3)CO(C_6H_5) \cdot CoBr_2$, blaue Kristallmasse, die durch Wasser in die Komponenten zerlegt wird und bei 100° in $CoBr_2$ übergeht (Guareschi[860]).

Aetherat, $CoBr_2 \cdot C_2H_5O \cdot C_2H_5$, entsteht nach Ducelliez und Raynaud[893]) beim Behandeln von feinem Kobaltpulver mit Brom in Gegenwart von Äther im Kältegemisch. Brom und Äther sollen in nicht zu großem Überschuß angewendet werden. Grüne unbeständige Verbindung, die beim Erwärmen in $CoBr_2$ übergeht (vgl. S. 277).

Acetonitrilverbindung, $Co(CH_3CN)_2Br_2$, scheidet sich beim Abkühlen der warmen Lösung von $CoBr_2$ in Acetonitril zunächst als Öl ab, das beim Verreiben mit Äther erstarrt. Blaues Pulver, das bei 130° in $CoBr_2$ übergeht (Hantzsch[1347]).

Benzonitrilverbindung, $CoBr_2 \cdot 2\,C_6H_5CN$, scheidet sich beim Eindampfen der blauen Lösung von $CoBr_2$ in Benzonitril ab. Hellblau, schmilzt beim Erwärmen und siedet schließlich unter Hinterlassung von $CoBr_2$ (Naumann[894]), Hantzsch[1347]). An der Luft entstehen rote Kristalle, die nach Naumann[894]) $CoBr_2 \cdot 2\,C_6H_5CN \cdot 6\,H_2O$, nach Hantzsch aber $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ sind.

Carbylaminsalz, $(C_2H_5NC)_2CoBr_2$, grün, in Chloroform mit violetter Farbe löslich (Hantzsch[1347]).

Verbindungen mit organischen Basen s. im Abschnitt Kobalt(2)-ammine.

Doppelsalze mit Bromiden organischer Basen s. S. 287.

Lösungen von Kobaltbromid in organischen Lösungsmitteln

Löslichkeit: Kobaltbromid ist in vielen organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Zahlenangaben über die Löslichkeiten in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton S. 283, 284.

100 g Methylacetat lösen nach Naumann und Rill[734]) bei 18° 10,27 g $CoBr_2$ (Dichte der Lösung = 1,013), nach Schroeder und Steiner[735]) bei 56,5° (Siedepunkt) 10,7 g $CoBr_2$.

In Tetranitromethan löst sich $CoBr_2$ sehr schwer (Walden[647]).

Farbe der Lösungen: Die Lösungen in den meisten Lösungsmitteln sind ähnlich wie bei Kobaltchlorid (S. 249) tiefblau gefärbt.

Literatur S. 508.

Violettblau ist die Lösung in Ameisensäure (Guareschi[860]), blaugrün sind die Lösungen in Acetonitril, Benzaldehyd (beim Verdünnen bräunlichgrün) und Chinolin (Walden[647])).

Rot sind bei Zimmertemperatur die Lösungen in Formaldehyd, in 90%igem Äthylalkohol und die nicht zu konzentrierten Lösungen in Methylalkohol (Guareschi[860])), ferner die Lösungen in Glykol, Glycerin (Hantzsch[1347])), in Formamid (Walden), Pyridin (Brode[1750])).

Die rote Lösung in Methylalkohol oder rote Lösung in wäßrigem Äthylalkohol wird auf Zusatz von Aceton und anderen Lösungsmitteln blau (vgl. auch bei $CoCl_2$ S. 250). Zum Farbenumschlag ist aber nach Hantzsch u. Carlsohn[1348]) annähernd die doppelte Menge Aceton erforderlich wie bei der entsprechenden Lösung von Kobaltchlorid. Je größer die Konzentration der Kobaltbromidlösung ist, desto weniger Aceton ist zur Umwandlung rot—blau nötig. Es gilt hier eine analoge Beziehung wie bei Kobaltchlorid, nur mit anderen Zahlenwerten, nämlich $y = m \cdot 11{,}4 - m \cdot 6{,}2 \cdot \log n$ (über die Bedeutung von y, m, n vgl. S. 250).

Lösungen von $CoBr_2$ und NaBr in Wasser und Aceton zeigen beim Erwärmen und Wiederabkühlen dieselben Erscheinungen wie die entsprechenden Lösungen von Kobaltchlorid und NaCl (vgl. Marsh[895]), S. 251).

Über die Absorptionsspektra einzelner organischer Kobaltbromidlösungen vgl. S. 208ff.

Siedepunktsbestimmungen, die zur Feststellung des Molekulargewichtes dienen, sind in Tab. 119 zusammengestellt.

Tabelle 119

Siedepunkte von Kobaltbromidlösungen (Auszug)

(Ber. Mol.-Gew. für $CoBr_2$ = 218,8, E = Molare Siedepunktserhöhung)

Lösungsmittel	g $CoBr_2$ in 100 g Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung °C	Molekulargewicht	Autor
Pyridin E = 3,007°	0,20	0,030	202,7	Werner u. Mitarb.[467])
	1,08	0,155	209,9	
	1,60	0,225	213,7	
	2,05	0,288	213,3	
	2,90	0,403	216,6	
Chinolin E = 5,61°	2,238	0,539	229	Beckmann, Gabel[648])
	5,100	1,243	228	
	6,801	1,630	233	
	2,448	0,634	223	
	3,999	1,021	224	
	7,219	1,792	230	
Methylacetat E = 2,061°	0,32	0,072	95	Schroeder, Steiner[735])
	0,76	0,162	101	
	1,31	0,248	109	
	1,69	0,311	112	
	2,19	0,374	121	

In Pyridin und Chinolin ist Kobaltbromid also monomolekular gelöst, in Methylacetat aber weitgehend dissoziiert.

Die ***elektrische Leitfähigkeit*** organischer Kobaltbromidlösungen ist vielfach gemessen worden; Tab. 120 enthält eine Auswahl dieser Bestimmungen.

Literatur S. 508.

Tabelle 120

Molare Leitfähigkeit des Kobaltbromides in organischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel Autor	Temperatur	Verdünnung v in Litern/Mol $CoBr_2$, Molare Leitfähigkeit μ in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$							
		v =	800	1600	3200	6400	12800	25600	51200
Methylalkohol*)	0° C	μ_0 =	61,7	65,4	66,3	69,0	71,3	74,7	102,6
Kreider, Jones[802])	25°	μ_{25} =	82,4	87,4	93,2	101,4	113,8	113,7	133,1
Äthylalkohol*)	0°	μ_0 =	20,3	23,1	26,6	31,0	35,3	39,2	41,2
Kreider, Jones[802])	25°	μ_{25} =	25,1	29,3	34,5	39,5	47,1	54,0	70,3
Acetaldehyd**)		v =	64	164	352	754			
Walden[647])	0°	μ_0 =	37,4	30,2	14,1	5,5			
Benzaldehyd,		v =	100	200	400	800			
Walden[647])	0°	μ_0 =	4,43	4,80	4,96	1,65	(zersetzt)		
Essigsäureanhydrid,		v =	100	200	400	800	1600		
Walden[647])	0°	μ_0 =	7,64	8,16	8,49	8,42	8,14		
Formamid,		v =	10	50	200	800			
Jones u. Mitarb.[929])	25°	μ_{25} =	37,69	47,98	53,67	61,41			
Acetonitril,		v =	100	200	400				
Walden[647])	0°	μ_0 =	48,9	50,4	60,0				
Essigsäuremethylester,		v =	1,3	2,0	4,0	10,0			
Steiner[649])	18°	μ_{18} =	0,349	0,261	0,192	0,174			
Cyanessigsäureäthylester		v =	100	200	400	800	1600		
Walden[647])	0°	μ_0 =	2,18	2,30	2,29	2,12	1,59		
Malonsäuredimethylester,		v =	100	400					
Walden[647])	0°	μ_0 =	0,56	0,82					
Chinolin,		v =	100						
Walden[647])	0°	μ_0 =	0,064						

*) Im Original sind die Werte für Lösungen von $CoBr_2$ in Methyl- und Äthylalkohol miteinander verwechselt.

**) Aus den Originalwerten (Äquivalentleitvermögen) umgerechnet.

In den meisten Fällen nimmt die Leitfähigkeit also mit steigender Verdünnung normal zu. In den Lösungen, die eine Abnahme der Leitfähigkeit zeigen, liegt wahrscheinlich solvolytische Spaltung oder chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel vor.

Über die Leitfähigkeit von Kobaltbromid in Glycerin und in Gemischen von Glycerin mit Wasser, Methyl- und Äthylalkohol vgl. Guy und Jones[803]).

Chemische Reaktionen: In der Lösung von Kobaltbromid in Methylacetat entsteht mit KCNS ein Niederschlag von KBr, beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas bildet sich ein zunächst gelblichweiß, dann rosa gefärbter Niederschlag von $CoBr_2 \cdot 6\,NH_3$; mit H_2S fällt nur ein geringer Niederschlag; wird aber in die mit H_2S gesättigte Lösung NH_3-Gas eingeleitet, so fällt das Kobalt quantitativ als CoS (Naumann, Rill[735])).

Die Lösung in Benzonitril gibt beim Einleiten von Chlorgas einen Niederschlag von $CoCl_2$, mit H_2S entsteht nur wenig CoS, leitet man aber NH_3-Gas ein, so scheidet sich viel CoS und NH_4Br ab. Trockenes Ammoniakgas, allein in die Lösung eingeleitet, verursacht die Fällung eines blauen Niederschlages, der schließlich in rotes, etwas braunstichiges $CoBr_2 \cdot 4\,NH_3$ übergeht. Mit CdJ_2 und

$HgCl_2$ tritt Farbenumschlag in rot ein, LiJ verursacht Abscheidung von LiBr und CoJ_2. Mit $AgNO_3$ fallen AgBr und $Co(NO_3)_2$, mit NaCNS scheidet sich etwas NaBr ab (Naumann, Kämmerer[894])).

Doppel-(Komplex-)Salze des Kobaltbromides

Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure schlägt die rote Farbe der wäßrigen Kobaltbromidlösung in grün um (vgl. S. 207, 211). Metallbromide bewirken in Kobaltbromidlösung ähnliche Farbenänderungen wie Metallchloride in Kobaltchloridlösung (s. S. 206). Folgende Doppelsalze des Kobaltbromides mit anderen Metallbromiden sind bekannt:

Cäsium-Kobaltbromide wurden von Campbell[416]) aus schwach HBr-haltigen Lösungen der Komponenten hergestellt. Aus Lösungen, welche Cäsium und Kobalt im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 1 enthalten, kristallisiert Cs_3CoBr_5, aus Lösungen mit relativ weniger Cäsium wird dagegen Cs_2CoBr_4 erhalten. Beide Salze sind grün gefärbt und gleichen in bezug auf den Kristallhabitus den entsprechenden Verbindungen des Kobaltchlorides (vgl. S. 265). Durch Wasser oder Alkohol werden sie zersetzt.

Von den übrigen Alkali- und Erdalkalimetallen sind Doppelbromide nicht bekannt.

Hydrazinium-Kobaltbromide: $2\,N_2H_5Br \cdot CoBr_2 \cdot 4\,H_2O$ wurde von Franzen und Lucking[804]) durch Eindunsten der Lösung der Komponenten im Vakuum gewonnen. Grob kristallisierte braunrote Masse, in Wasser außerordentlich leicht löslich. Bei 100° wird das Salz wasserfrei und nimmt blaue Farbe an.

$4\,N_2H_5Br \cdot N_2H_4 \cdot 2\,CoBr_2$ entsteht nach Ferratini[829]) analog der entsprechenden Chloridverbindung (vgl. S. 267), doch gelang es nicht, das Salz vollkommen rein darzustellen. Dunkelviolette Kristalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen, durch Alkohol zersetzt werden.

Basisches Mercuri-Kobaltbromid, $6\,CoO \cdot CoBr_2 \cdot HgBr_2 \cdot 20\,H_2O$, soll nach Mailhe[554]) aus $CoBr_2$-Lösungen auf Zusatz von HgO als grünes Pulver ausfallen.

Beim Zusammenbringen von Kobaltbromid- und Mercuribromidlösungen wird Wärme entwickelt, und zwar hängt die Wärmetönung von dem Molverhältnis der Komponenten ab. So werden bei 18° frei für 1 $CoBr_2$:2 $HgBr_2$ 3,09 kcal, 1 $CoBr_2$:1 $HgBr_2$ 2,84 kcal, 2 $CoBr_2$:1 $HgBr_2$ 5,07 kcal, 4 $CoBr_2$:1 $HgBr_2$ 6,50 kcal (Varet[450]), vgl. auch S. 270).

Kobalt-Platinibromid, $Co[PtBr_6] \cdot 12\,H_2O$, aus der Lösung von Kobaltkarbonat in Platinibromwasserstoffsäure beim Eindunsten. Karmesinrote, trigonale, sehr zerfließliche Kristalle von der Dichte 2,762 (Topsøe[168]), Topsøe, Christiansen[201])).

Kobalt-Stannibromid, $Co[SnBr_6] \cdot 10\,H_2O$, nach Spacu und Dick[1441]) als $[SnBr_6]\,[Co(H_2O)_6] \cdot 4\,H_2O$ aufzufassen; gelblichrote, zerfließliche Kristalltafeln (Raýmann, Preis[277])).

$3\,CuO \cdot CoBr_2 \cdot 4\,H_2O$, grüne hexagonale Blättchen (Mailhe[566])).

Doppelverbindungen mit organischen Bromiden:

Äthylendiammonium-Kobaltbromid, $(C_2H_4 \cdot N_2H_6) \cdot CoBr_4 \cdot 2\,H_2O$, kristallisiert nach Großmann und Schück[650]) aus der blauvioletten Lösung der Komponenten in hellblauen feinen Nadeln. Verwittert an der Luft und schmilzt beim Erwärmen im Kristallwasser. Wasser zerlegt in die Komponenten.

Dipyridinium-Kobaltbromide: $(C_5H_6N)_2 \cdot CoBr_4$ entsteht nach Percival, Wardlaw[1515]) beim Zufügen von Pyridin (7 g) zu einer kalt gesättigten Lösung

Literatur S. 508.

von Kobaltbromid (5 g) in 25 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure (d = 1,7) als grünlichblauer kristallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 165—166°; in Wasser mit roter Farbe löslich, aus Alkohol umkristallisierbar.

Siedepunktserhöhung der Lösung in absolutem Alkohol:

g Salz in 100 cm³ Alkohol	Siedepunktserhöhung °C	i
1,677	0,110°	2,26
4,243	0,280°	2,28
5,551	0,356°	2,22

Molare Leitfähigkeit $\mu_{18°}$ der alkoholischen Lösung bei 18° C.

v =	43,6	85,8	87,2	174,4	348,8 Liter/Mol
$\mu_{18°}$ =	36,9	42,6	43,3	45,4	49,0 Ω^{-1} [1515])

Über die Schlüsse aus den vorstehenden Bestimmungen der Siedepunktserhöhung und der Leitfähigkeit vgl. S. 276.

Die Lösung des Pyridiniumdoppelsalzes in Alkohol gibt dasselbe Spektrum wie eine alkoholische Lösung von pyridinfreiem Kobaltbromid (Brode[1750]), vgl. S. 212).

$(C_5H_6N)_2CoBr_4 \cdot 2\,H_2O$ bildet sich nach Großmann[607]) beim Eindampfen der Lösung von $CoBr_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ (vgl. S. 435) in Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Große blaugrüne, sechsseitige, etwas hygroskopische Platten, die aus Wasser umkristallisiert werden können.

Dichinolinium-Kobaltbromide: $(C_9H_8N)_2CoBr_4$ fällt bei Zusatz von Chinolin (10 g) zu einer kalt gesättigten Lösung von Kobaltbromid (5 g) in 35 cm³ Bromwasserstoffsäure (d = 1,5) als blaugrüner kristallinischer Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Schmelzpunkt 164—165°; in Wasser sehr leicht mit roter Farbe löslich[1515]).

Siedepunktserhöhung der Lösung in absolutem Alkohol:

g Salz in 100 cm³ Alkohol	Siedepunkts-erhöhung	i
2,185	0,156	2,93
2,713	0,194	2,93
3,380	0,240	2,90

Molare Leitfähigkeit $\mu_{18°}$ der alkoholischen Lösung bei 18°:

v =	40,3	53,7	80,6	107,4	214,8	429,6 Liter/Mol
$\mu_{18°}$ =	34,4	35,4	37,7	39,9	41,0	39,3 Ω^{-1} [1515])

Wegen der Schlüsse aus den Werten der Siedepunktserhöhung und der Leitfähigkeit vgl. S. 276.

Die Lösung des Salzes in Alkohol gibt dasselbe Absorptionsspektrum wie eine alkoholische Lösung von chinolinfreiem $CoBr_2$ (Brode[1750])), vgl. auch S. 212).

$(C_9H_8N)_2CoBr_4 \cdot 2\,H_2O$ wurde von Großmann und Hünseler[626]) durch Eindampfen der Lösung von $CoBr_2 \cdot 2\,C_9H_7N$ (vgl. S. 440) auf dem Wasserbade in Form glänzender dunkelblauer, monokliner Kristalle erhalten. a:b:c = 1,2218:1:1,2241, β = 49° 5′ 46″. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Dichinaldinium-Kobaltbromid, $(C_{10}H_{10}N)_2CoBr_4$, grünlichblauer Niederschlag, Schmelzpunkt 231—232°. In Wasser leicht, in Alkohol ziemlich löslich[1515]).

Benzylchinolinium-Kobaltbromid, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N \cdot HBr)_2CoBr_2$, grüne Kristalle, Schmelzp. 164° (Michailenko[1630])).

$2\,CoBr_2 \cdot CuBr_2 \cdot 6\,C_5H_5N \cdot HBr \cdot H_2O = [CuBr_6]\,[Co \cdot 3\,C_5H_5N \cdot HBr]_2 \cdot H_2O$. Schwarzviolette Kristalle, in Wasser mit roter Farbe leicht löslich (Spacu, Ripan[1119])).

$CoBr_2 \cdot 2\,CuBr_2 \cdot 6\,C_5H_5N \cdot HBr = [CoBr_6]\,[Cu \cdot 3\,C_5H_5N \cdot HBr]_2$, violettgrüne Kristalle, sehr luftbeständig, in Wasser mit grüner Farbe löslich, außerdem in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich (Spacu, Ripan[1119])).

Kobalt(2)-jodid, Kobaltojodid

ist wasserfrei und in Form mehrerer Hydrate bekannt.

Wasserfreies Kobaltjodid, CoJ_2, existiert nach Birk und Biltz[1120]) in zwei Formen. Nachstehend ist das gewöhnliche CoJ_2 als α-CoJ_2, die von Birk und Biltz entdeckte, labile Modifikation als β-CoJ_2 bezeichnet.

α-CoJ_2 wurde von Erdmann[27]) durch Erhitzen von reduziertem Kobalt mit Jod erhalten. Nach Biltz und Birk[1118, 1120]) wird es dargestellt, indem man schwammiges Kobalt (durch Glühen von Kobaltoxalat im H_2-Strom hergestellt) im Jodwasserstoffstrom 4—5 Stunden zuerst auf 300—450°, dann auf dunkle Rotglut erhitzt. Weiter kann es aus den Hydraten durch Entwässern über Trockenmitteln oder vorsichtiges Erwärmen auf 130° gewonnen werden (Hartley[210]), Devoto, Guzzi[1513]), Hieber, Mühlbauer[1637]) u. a.).

Thermochemische Daten: Die der Gleichung $Co + J_2$ (gelöst, aq) $= CoJ_2 \cdot aq + Q$ entsprechende *Bildungswärme* Q beträgt nach Thomsen[256]) Q = 42,52 kcal, nach Pigeon[278]) Q = 40,7 kcal. Aus Thomsens Wert haben Devoto und Guzzi[1513]) mit Hilfe der Lösungswärme von CoJ_2 und der Sublimationswärme von J_2 berechnet: $[Co] + (J_2) = [CoJ_2] + 39{,}13$ kcal.

Die *Lösungswärme* in 1900 Molen Wasser beträgt + 18,0 kcal (Devoto, Guzzi[1513])), 18,8 kcal (Mosnier[468])).

Für die *Freie Bildungsenergie F* von geschmolzenem Kobaltjodid fanden Devoto und Guzzi[1513]) aus Messungen der Polarisationsspannungen E folgende Zahlen:

t =	550	600	650	700	750	°C
E =	0,248	0,220	0,202	0,176	0,144	Volt
F =	11,44	10,15	9,28	8,12	6,64	kcal

Für den Schmelzpunkt (495°) ergibt sich aus der Kurve der Polarisationsspannungen E = 0,285 V, während aus thermochemischen Daten E = 13,80 kcal = 0,299 V folgt.

Eigenschaften: α-Kobaltjodid bildet eine schwarze, graphitähnliche (Hartley[210]), Hieber, Mühlbauer[1637])) Masse, die nach Biltz und Birk[1118, 1120])) im Hochvakuum zu sehr gut ausgebildeten, schwarzen, glänzenden Kristallen sublimiert. Daneben bildet sich bei der Sublimation β-CoJ_2 (vgl. S. 290). Nach der röntgenographischen Untersuchung von Ferrari und Giorgi[1516]) besitzt das Kobaltjodid die gleiche Kristallstruktur wie Kobaltbromid (S. 278). Dimensionen der Elementarzelle: a = 3,96 Å, c = 6,65 Å, c/a = 1,68.

Dichte D (pyknometrisch) = 5,68 (Zimmertemperatur) (Clark, Buckner[1073])), $D^{25}/_{4^0}$ = 5,584 (Biltz, Birk[1118])). Dichte (aus Gitterdimensionen) = 5,75 (Ferrari, Giorgi[1516])).

Literatur S. 508.

Der *Schmelzpunkt* liegt nach Devoto und Guzzi[1513]) bei etwa 495° (das Salz enthielt 0,90% CoO), Ferrari und Giorgi[1516]) fanden in einem Falle 515°. Nach Birk und Biltz[1120]) schmilzt das Salz zwischen 515 und 520° C, ohne Jod zu verlieren (vgl. therm. Zerfall).

Das *Absorptionsspektrum* des festen, wasserfreien Kobaltjodides im Ultraviolett wurde von Fesefeldt[1639]) aufgenommen. Zum Unterschied von Kobaltchlorid und -bromid wird die für das Auge sichtbare Farbe bei dem Jodid auch durch die Eigenabsorption des Gitters mitbestimmt (vgl. S. 231).

Magnetismus: Für die spez. Suszeptibilität χ von festem CoJ_2 fanden Klemm, Schüth[1910, 1967]):

t° C =	—191	—78	+20	240	400
$\chi \cdot 10^6$ =	100	51,4	34,4	19,4	14,6
Magnetonen (Weiss) =	23,9	25,1	25,1	25,1	25,0

Thermischer Zerfall (Dampfdruck), *Reduktion:* Bei 540° tritt im Hochvakuum Jodabgabe ein, bei 570—575° kommt die Masse unter weiterer Zersetzung in Kobaltmetall und Jod in lebhaftes Sieden.

Die Jodtension p_{J_2} von Kobaltjodid ist von Jellinek und Uloth[1260]) auf Grund einer Untersuchung der Reaktion $CoJ_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2\,HJ$ berechnet worden, deren Gleichgewichtskonstante p^2_{HJ}/p_{H_2} in Verbindung mit der Dissoziationskonstanten von HJ-Gas $p^2_{HJ}/p_{H_2} \cdot p_{J_2}$ die Größe p_{J_2} liefert. In Tab. 121 sind die Daten von Jellinek und Uloth zusammengestellt. Die vierte Reihe enthält auch die Tension des einatomigen Jods. Die Jodtension des Kobaltjodides ist danach von ähnlicher Größenordnung wie die des Nickeljodides, aber viel größer als die anderer Metalljodide (PbJ_2, Cu_2J_2, AgJ):

Tabelle 121

Dampfdruck (p in Atm.) von CoJ_2 und Gleichgew.-Konst. d. Rk.: $CoJ_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2HJ$

T, abs. (u. t° C)	808 (535° C)	878 (605° C)	958 (685° C)
$\log p^2_{HJ}/p_{H_2}$ =	—1,160	—0,684	—0,179
$\log p_{J_2}$ (Atm.) =	—2,717	—2,169	—1,594
$\log p_J$ (Atm.) =	—3,56	—3,39	—2,22

Bodenkörper: Co fest, CoJ_2 flüssig.

Kobaltjodid ist außerordentlich hygroskopisch, es läuft an der Luft schwarzgrün an (Biltz, Birk[1118])) und zerfließt dann zu einer grünen, bei weiterer Wasseraufnahme rot werdenden Lösung (Erdmann[27])).

Es ist sehr leicht in Wasser löslich (Zahlenangaben S. 291), außerdem löslich in Alkohol, Aceton, vielen anderen organischen Flüssigkeiten, ferner in $POCl_3$; in $AsBr_3$ ist es nahezu unlöslich (Walden[565])).

Konstitution: Nach Hantzsch und Carlsohn[1348]) ist das Kobaltjodid als Pseudosalz zu bezeichnen, das aber leichter in echtes Salz übergeht als Kobaltbromid oder -chlorid.

β-CoJ_2 wird nach Birk und Biltz[1120]) beim Erhitzen des gewöhnlichen schwarzen Kobaltjodides im Hochvakuum auf 570—575° C als Sublimat neben den schwarzen Kristallen von α-CoJ_2 erhalten.

Ockergelbe, außerordentlich hygroskopische Substanz, $D^{25}/_{4°} = 5{,}45$. Mit Wasser entsteht eine hellweingelbe Lösung, der mit $CHCl_3$ etwas Jod entzogen werden kann, worauf sie fast farblos wird. Ihre Leitfähigkeit stimmt mit der der

gewöhnlichen roten Lösung überein ($\lambda_{17'} = 57$ bei $v = 37$) und sie geht in diese beim Erwärmen oder Eindunsten im Exsikkator über.

Beim Erwärmen auf 400° wird das β-CoJ_2 schwarz, löst sich aber auch dann noch farblos in Wasser, ist also noch nicht in α-CoJ_2 verwandelt.

Kobaltjodid-Hydrate.

$CoJ_2 \cdot 9\,H_2O$ kristallisiert nach Bolschakoff[485]) aus der Mutterlauge von $CoJ_2 \cdot 6\,H_2O$ beim Kühlen in einer Kältemischung von $CaCl_2$-Eis. Hellrote, rhombische, sehr hygroskopische Täfelchen, die bei + 6,4° C in das 6-Hydrat übergehen.

$CoJ_2 \cdot 6\,H_2O$ ist das bei Zimmertemperatur aus warm gesättigten Kobaltjodidlösungen ausfallende Salz. Über den Existenzbereich vgl. unten.

Breite hexagonale Prismen (Hartley[210])) oder lange, dünne, dunkelrote Kristalle, die sich bei 27° zersetzen (Bolschakoff[485])), und bei 130° wasserfrei werden (s. S. 289). Dichte = 2,90 (Clark, Buckner[1073])). Nach Hartley[210]) läßt das Hydrat das Licht zwischen 627—536 mμ durch.

$CoJ_2 \cdot 4\,H_2O$ kristallisiert aus den grünen, in der Wärme konzentrierten Lösungen von Kobaltjodid in Form grüner Blättchen (Étard[364])). Über den Beständigkeitsbereich neben Lösung vgl. unten.

$CoJ_2 \cdot 2\,H_2O$ entsteht nach Hartley[210]) beim Eindunsten einer heiß konzentrierten Kobaltjodidlösung über Schwefelsäure in Form kleiner, sehr zerfließlicher grüner Kristalle, die bei 100° in ein wasserfreies basisches Salz übergehen.

Löslichkeit der Kobaltjodid-Hydrate. Die Löslichkeitsgleichgewichte der CoJ_2-Hydrate wurden von Étard[364]) und Bolschakoff[485]) untersucht. Die Zahlen von Étard sind nachstehend wiedergegeben:

Temp.	—22	—8	—2	9	14	25	34	46	60	82	111	156
% CoJ_2:	52,4	56,7	58,7	61,4	61,6	66,4	73,0	79,0	79,2	80,7	80,9	83,1

Nach Étard ist von — 22 bis + 20° in der gesättigten dunkelroten Lösung das (rote) 6-Hydrat Bodenkörper; zwischen 20 und 38° wird die Lösung zuerst bräunlich, dann olivfarbig, schließlich grün; für diesen Bereich scheint Étard ein Gemisch von 4- und 6-Hydrat als Bodenkörper anzunehmen, was unmöglich ist; oberhalb 38° soll das grüne 4-Hydrat Bodenkörper der dunkelchromgrünen Lösung sein. Nach Bolschakoff[485]) tritt unterhalb 6,4° das 9-Hydrat auf, während oberhalb 27° das 6-Hydrat nicht mehr beständig ist. Durch die von Étard bestimmten Werte lassen sich unter Berücksichtigung von Bolschakoffs Angaben Löslichkeitslinien ziehen, deren Lage recht wahrscheinlich ist, aber noch experimentell gesichert werden müßte (Fig. 91).

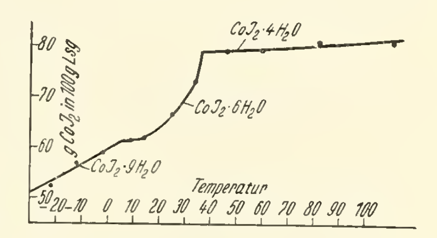


Fig. 91. Löslichkeit von $CoJ_2 \cdot aq$ nach Étard.

Wäßerige Lösungen von Kobaltjodid werden außer durch Auflösen der festen Jodide durch Erhitzen von fein verteiltem Kobalt mit Jod und Wasser (Erdmann[27])), durch Lösen von Kobaltkarbonat in Jodwasserstoffsäure (Bolschakoff[485])) usw. erhalten.

Die Lösung besitzt je nach Sättigung und Temperatur verschiedene Farbe. Verdünnte Lösungen sind rot, konzentrierte besitzen diese Farbe nur bei niedriger Temperatur. Bei Temperaturerhöhung nehmen sie alle Töne von braun bis

Literatur S. 508.

olivengrün an. Nähere Angaben finden sich oben bei System CoJ_2—H_2O, sowie bei Hartley[210, 214a]).

Wirft man etwas Kobaltjodid in eine gesättigte Lösung von Magnesiumchlorid, so nimmt die Flüssigkeit blaue Farbe an (Étard[364])). Über die Farbenänderung auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure und die Absorptionsspektren dieser Lösungen vgl. S. 207, 211.

Die *magnetische Suszeptibilität* des gelösten Kobaltjodides wurde von Liebknecht und Wills[521]) zu $\chi = +33{,}0 \cdot 10^{-6}$ festgestellt (vgl. auch S. 64).

Das *elektrische Äquivalentleitvermögen* (Λ) ist von Riedel[892b]) bei 25⁰ bestimmt worden:

V l/Aeq.	=	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	∞
Λ_{25^0} (Ω^{-1})	=	99,2	104,6	109,0	112,7	116,2	118,9	121,5	124,5	127,9	128,6

Weitere Angaben über das Leitvermögen s. Birk, Biltz[1120]) sowie S. 291.

Die *Hydrolyse* der CoJ_2-Lösungen ist nach elektrometrischen Bestimmungen der $H^{\cdot}$-Konzentration von Riedel[892b]) sehr gering; er fand bei 0,05- bis 0,01-mol. Lösungen $H^{\cdot} = 10^{-4,90}$ bis $10^{-4,95}$, was einem Hydrolysengrad von etwa 0,05 bis 0,1% entspricht.

Polyjodidbildung: Die verdünnte CoJ_2-Lösung (unter 0,1 molar) löst auf 1 CoJ_2 2 Atome Jod; konzentriertere Lösungen nehmen relativ mehr Jod auf, scheiden es beim Verdünnen wieder ab; demnach ist die Bildung von $CoJ_2 \cdot J_2$ anzunehmen. Das elektrische Leitvermögen solcher Polyjodidlösungen ist um etwa 11—14,5 Einheiten geringer als das der CoJ_2-Lösungen[892b].

Verbindungen und Lösungen mit nicht wäßrigen Lösungsmitteln

Von festen Verbindungen ist nur **Triglykol-Kobaltjodid, $CoJ_2 \cdot 3\,C_2H_4(OH)_2$,** beschrieben, das sich beim Verreiben der entsprechenden Bromverbindung (S. 283) mit Jodkalium bildet. Schöne blauviolette Drusen, die sich unter Zersetzung schnell bräunen (Grün, Boedecker[762])).

Von anorganischen nichtwäßrigen Flüssigkeiten löst $POCl_3$ das Kobaltjodid leicht auf. Die Lösung ist anfangs gelbgrün, wird dann aber braungelb; molare Leitfähigkeit μ bei 25⁰:

v =	160	320	640	1280	Liter/Mol
μ_{25^0} =	6,16	5,74	5,70	5,56	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

(Walden[522])) — $AsCl_3$ und $SOCl_2$ lösen CoJ_2 violett, S_2Cl_2 gelbbraun.

Die organischen Lösungen des Kobaltjodides sind entweder rot oder grün (manchmal mit gelbem oder braunem Stich (z. B. [618, 734, 894])). Im allgemeinen sind die Lösungen in jenen Lösungsmitteln grün, in denen sich $CoCl_2$ und $CoBr_2$ mit blauer Farbe lösen. Die Grünfärbung ist aber nach Hantzsch[1347]) auf eine Verunreinigung mit freiem Jod zurückzuführen. Schüttelt man nämlich die Lösungen in Alkohol oder Äther mit Kupferpulver, so werden sie blau, färben sich aber an der Luft wieder grün, ebenso sofort nach Zusatz von etwas freiem Jod.

Über die Absorptionsspektren der organischen Kobaltjodidlösungen vgl. S. 212ff.

Messungen der *elektrischen Leitfähigkeit* der organischen Kobaltjodidlösungen hat Walden[565, 647]) durchgeführt (Tab. 122).

Tabelle 122

Molare Leitfähigkeit μ von CoJ_2 in organischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel Literaturstelle	Temperatur	Verdünnung v in Litern/Mol Molare Leitfähigkeit μ in Ω^{-1}						
Acetaldehyd[647])*)		v =	326	652	978			
	0°	$\mu_{0°}$ =	49,8	11,98	3,68			
Methylrhodanid[647])		v =	100	200	400	800	1600	3200
	0°	$\mu_{0°}$ =	21,51	24,08	27,4	33,0	39,6	42,6
	25°	$\mu_{25°}$ =	—	—	—	—	—	52,0
Dimethylsulfid[647])		v =	100					
	0°	$\mu_{0°}$ =	0,049					
Schwefelsäuredimethylester[565])		v =	200	400	400	(nach 10 Minuten)		
	25°	$\mu_{25°}$ =	2,16	11,18	0,30			

*) Aus dem Äquivalentleitvermögen umgerechnet.

Nach diesen Zahlen wirkt also Methylrhodanid sehr stark, Dimethylsulfid dagegen außerordentlich wenig dissoziierend. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung in der Acetaldehydlösung ist auf die geringe Beständigkeit der Lösung zurückzuführen, die sich auch in der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit äußert. Auch die Lösung in Schwefelsäuredimethylester zersetzt sich schon nach wenigen Minuten.

Chemische Reaktionen: Durch alkoholische Schwefelsäure wird Kobaltjodid in seiner alkoholischen Lösung selbst bei — 10° sofort unter Abscheidung von $CoSO_4$ zersetzt, wobei die Schwefelsäure z. T. zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. In der ätherischen Lösung findet die Zersetzung durch ätherische Schwefelsäure langsamer statt (Hantzsch und Carlsohn[1348])).

Basische Kobaltjodide sollen entstehen beim Fällen der Kobaltjodidlösung mit Ammoniak (blauer, an der Luft grün werdender Niederschlag), dann beim Erhitzen von Kobaltjodid oder seinen Hydraten auf höhere Temperatur. Die Zusammensetzung der Salze ist nicht sichergestellt (Rammelsberg[35]), Hartley[210])).

Doppel-(Komplex-)Salze des Kobaltjodides

Cäsium-Kobaltjodid, Cs_2CoJ_4, wurde von Campbell[416]) aus Lösungen von CsJ und CoJ_2 hergestellt, welche die Salze im Molverhältnis 1:4 bis 1:16 enthielten. Grünes, zerfließliches Salz, das durch Wasser und Alkohol zersetzt wird.

Mercuri-Kobaltjodide: $2\,HgJ_2 \cdot CoJ_2 \cdot 6\,H_2O$ entsteht aus der Lösung der Komponenten beim Verdunsten im Vakuum. Die Kristalle sind in bezug auf Farbe und Habitus dem Chromalaun ähnlich (Dobrosserdow[541])), sie sind isomorph mit dem entsprechenden Mercuri-Eisenjodid (vgl. dieses Handbuch, IV/3, 2, B 39). $D_{0°} = 4{,}17$ (Duboin[676])). Durch Wasser wird das Salz unter Abscheidung von HgJ_2 zerlegt, in Alkohol und Aceton ist es leicht löslich[541]).

$HgJ_2 \cdot CoJ_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde von Dobrosserdow[541]) aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in unreinem Zustande gewonnen.

Blei-Kobaltjodid, $PbJ_2 \cdot 2\,CoJ_2 \cdot 3\,H_2O$, kristallisiert aus der Lösung der Komponenten beim Eindunsten. Feine grünliche Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Bildungswärme von $2\,CoJ_2 \cdot PbJ_2 = +\,3{,}9$ kcal.; Hydratationswärme (mit 3 H_2O, flüssig) = 52,1 kcal. (Mosnier[468])).

Platini-Kobaltjodide: $Co(PtJ_6) \cdot 9\,H_2O$ wird aus einer mit überschüssigem Kobaltjodid versetzten Lösung von H_2PtCl_6 in trigonalen Kristallen von der

Dichte 3,618 erhalten. Die Kristalle werden an der Luft allmählich matt, geben Jod ab und zerfließen schließlich (Topsöe[202]).

$Co(PtJ_6) \cdot 12\,H_2O$, trigonal, Dichte = 3,048 (Topsöe[202]).

Verbindung mit arseniger Säure, $CoJ_2 \cdot 4\,As_2O_3 \cdot 12\,H_2O$. Die konzentrierte Lösung von Kobaltjodid wird heiß mit arseniger Säure gesättigt und abkühlen gelassen. Blaßrötlicher kristallinischer Körper, an trockener Luft ziemlich beständig. Wird im Vakuum über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 100° wasserfrei. In Wasser unter teilweiser Zersetzung wenig löslich. Jod und arsenige Säure bilden das Anion des Salzes, Kobalt ist als (hydratisiertes) Kation zugegen (Weinland, Gruhl[974]).

Dichinolinium-Kobaltjodid, $(C_9H_8N)_2CoJ_4$, entsteht beim Zufügen von Chinolin zu einer Lösung von Kobaltjodid. Grüner kristallinischer Niederschlag, Schmelzpunkt 156—157°. In Wasser sehr leicht mit roter Farbe, in Alkohol mit grüner Farbe löslich (Percival, Wardlaw[1515]). Die alkoholische Lösung des Salzes gibt dasselbe Spektrum wie eine chinolinfreie alkoholische Lösung von CoJ_2 (Brode[1750]).

Eine analoge Pyridiniumverbindung konnte nicht erhalten werden. An ihrer Stelle bildet sich $CoJ_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ (vgl. S. 436) (Percival, Wardlaw[1515]).

Solvate von Doppelsalzen:

$2\,NaJ \cdot CoJ_2 \cdot 9\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, aus den Lösungen der Komponenten in Aceton. Große rotbraune, leicht zersetzliche Prismen.

$CdJ_2 \cdot CoJ_2 \cdot 6\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, große Prismen von der Farbe der hydratischen Kobaltsalze.

$2\,NaJ \cdot CoJ_2 \cdot 6\,(CH_3CO)_2O$ kristallisiert aus Lösungen in Essigsäureanhydrid, die in bezug auf CoJ_2 nicht sehr konzentriert, in bezug auf NaJ aber gesättigt sind; rotbraune Kristalle.

$NaJ \cdot CoJ_2 \cdot 3\,(CH_3CO)_2O$ wird ähnlich wie das vorige Salz gewonnen, aber aus Lösungen, die in bezug auf CoJ_2 gesättigt sind. Kleine grüne Kristalle (Cambi[736]).

Kobalt(2)-cyanid, Kobaltocyanid und seine Doppel-(Komplex-)salze.

Kobaltocyanid, $Co(CN)_2 \cdot xH_2O$, wird aus Kobaltsalzlösungen (im Überschuß) auf Zusatz von Alkalicyanid (z. B. Descamps[169]), aus Kobaltacetatlösungen auch auf Zusatz von Cyanwasserstoff gefällt, außerdem kann es durch Einwirkung von HCN auf Kobaltkarbonat erhalten werden.

Rotbrauner[2, 34, 41a]), nach Zwenger[52]), Biltz und Mitarb.[1442]) fleischfarbiger, nach Fresenius[1008]) bräunlichweißer, nach Benedetti-Pichler[1349]) violettroter Niederschlag. Nach Alvarez[737]) ist er, falls man die Fällung in einer ausgekochten und mit schwefliger Säure gesättigten Lösung ausführt, intensiv rot gefärbt; vgl. hierzu aber Sulfito-Kobalt(3)-cyanide S. 461, 463.

An der Luft getrocknet enthält der Niederschlag nach Rammelsberg[29]) 3 Mole Wasser und stellt dann ein zimmtbraunes Pulver dar. Über Schwefelsäure geht der Wassergehalt auf 2 Mole zurück (Zwenger[52])). Bei Luftabschluß (N_2-Strom) bleiben bei 200° noch 1,5 H_2O zurück, die bei $\sim$ 250° abgegeben werden; Zersetzung des wasserfreien Cyanides tritt auch bei 300° nicht ein. Es bildet ein blauviolettes, hygroskopisches Pulver (Rammelsberg[29, 57a]), Zwenger[52]), Peters[706]), Biltz, Eschweiler, Bodensieck[1442])) von der Dichte $^{25}/_{4°}$ = 1,872 (Biltz u. Mitarb.[1442])). An der Luft entzündet es sich bei 250° und verglimmt zu einer schwarzen, porösen Masse (Rammelsberg[29])).

Literatur S. 508.

Das Kobaltcyanid ist in Wasser (vgl. Masaki[1857a])) und verdünnten Säuren sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in Ammoniak, Ammoniumkarbonat, Ammoniumsuccinat und Alkalicyaniden unter Bildung von Komplexen. In Ammonsalzen der starken Säuren löst es sich erst beim Erwärmen (vgl. u. a. bei Wittstein[34]), Descamps[169])).

Komplexsalze des Kobaltocyanides

Ähnlich wie bei Fe^{II} kennt man bei Co^{II} außer $[Co(CN)_6]''''$ auch Abkömmlinge von $[Co(CN)_5X_0]'''$; zum Unterschied von Eisen bestehen aber bei Co^{II} auch Andeutungen für die Existenz von Tetracyanid, vielleicht dem $[Ni(CN)_4]''$-Ion entsprechend. Von dem Hexacyanidion sind mehrere Abkömmlinge rein dargestellt, die Penta- und Tetracyanide sind dagegen sehr unzureichend charakterisiert, bei einigen steht nicht einmal ihre Zugehörigkeit zu Co^{II} fest.

Kobalto-Hexacyanide

In der Lösung des Kobaltocyanides in Alkalicyanid, die zunächst grün gefärbt ist, aber bald rötlichgelbe Farbe annimmt, ist das Kobalt Bestandteil eines komplexen, cyanhaltigen Anions. Man spricht dem Komplexion gewöhnlich die Zusammensetzung $[Co(CN)_6]''''$ zu, weil die im festen Zustande hergestellten Salze dieser Zusammensetzung entsprechen. Die nachstehend angeführten Leitfähigkeitsmessungen von Rossi[930]) bestätigen die Formel $[Co(CN)_6]''''$ des Komplexions. Doch deuten die S. 298 behandelten Reaktionen darauf hin, daß auch andere Cyanokobalt(2)-ionen in Lösung bestehen.

Rossi ging bei seinen Versuchen von einer Lösung aus, die in 100 cm^3 0,0520 g $CoCl_2$ und 0,02608 g KCN enthielt. Die beiden Komponenten waren also im Molverhältnis 1:1 zugegen. Die Leitfähigkeit des Gemisches ist kleiner als der Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten entspricht. Fügt man steigende Mengen KCN zu dem Gemisch, so bewirkt jedes neu zutretende Mol KCN eine kleinere Steigerung der Leitfähigkeit, als seinem eigenen Leitvermögen entspricht, da das Cyanion zur Komplexbildung verbraucht wird. Erst wenn mehr als 6 Mole KCN zugefügt werden, addieren sich die Leitfähigkeiten. Nachstehend die von Rossi erhaltenen Zahlen:

Molverhältnis $CoCl_2$	: KCN	Gemessene Leitfähigkeit bei 25°	Unter Annahme der Additivität berechnete Leitfähigkeit
1	1	$121,96 \cdot 10^{-5}$	—
1	2	129,95	$184,60 \cdot 10^{-5}$
1	3	179,18	192,59
1	4	236,65	241,82
1	5	293,86	299,29
1	6	350,79	356,50
1	7	412,81	413,43

Über die Beziehungen zwischen der Elektronenanordnung in den einzelnen Schalen des Kobaltatoms und seiner koordinativen Valenzbetätigung im komplexen Anion vgl. Lessheim, Meyer, Samuel[1404a]).

Eigenschaften der festen Salze: Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind violett gefärbt, kristallisiert. Ebenso wie die Ferrocyanide sind sie diamagnetisch. Über die Beziehungen zwischen Magnetismus und Konstitution vgl. Bose[1749d]), sowie S. 58 und Bd. IV, 3, 2, S. B 472.

An der Luft oxydieren sich die Kobaltocyanide sehr rasch, sie lassen sich nur in Wasserstoffatmosphäre einige Zeit aufbewahren. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, die der schweren Metalle meist unlöslich. Von den Schwermetallsalzen ist bisher nur das Bleisalz rein isoliert.

Eigenschaften der wäßrigen Lösungen: Das $[Co(CN)_6]''''$-Ion besitzt rote bis rotgelbe Farbe. Das Absorptionsspektrum der Kaliumsalzlösung weist im Ultraviolett nach Szegö, Ostinelli[1642]) zwei Absorptionsbanden (Maxima bei 322 und 280 mμ), nach Samuel[1820]) drei Absorptionsbanden (Maxima bei 316,5, 287,5 und 267 mμ, vgl. Fig. 134, S. 445) auf. Die Extinktion ε ist nach Szegö, Ostinelli 10mal größer als bei $K_3[Co^{III}(CN)_6]$. Wegen des Zusammenhanges zwischen Lichtabsorption, magnetischem Verhalten und Konstitution sei auf die Originalarbeiten von Szegö, Ostinelli und Samuel verwiesen.

Chemische Eigenschaften: Beim Kochen der $K_4[Co(CN)_6]$-Lösung tritt Zersetzung in $K_3[Co(CN)_6]$ und Kobaltoxydhydrat ein. Eine Spur KOH beschleunigt die Reaktion, in Gegenwart von KCN tritt sie auch in verdünnter Lösung fast momentan ein. Mit $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Cd^{\cdot\cdot}$-, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$-, $Hg^{\cdot\cdot}$-, $Ag^{\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Co^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-Salzen bilden sich gefärbte Niederschläge (Descamps[169])), Rosenheim, Koppel[487])).

Verdünnte, gelb gefärbte Lösungen von Alkalikobaltocyanid färben sich mit gelbem Schwefelammon blutrot (Papasogli[242a]), Tattersall[243])); auch beim Einleiten von nitrosen Dämpfen oder bei Zugabe von Kaliumnitrit und Essigsäure tritt intensiv blutrote, in sehr verdünnten Lösungen orangerosa Färbung ein (Braun[138]), vgl. auch S. 462). Die Reaktionen können zum analytischen Nachweis von Kobalt neben Nickel dienen.

Oxydation zu $[Co^{III}(CN)_6]'''$: Während das $[Fe^{II}(CN)_6]''''$-Ion sehr beständig ist, hat das $[Co^{II}(CN)_6]''''$-Ion ein ausgesprochenes Bestreben, in $[Co^{III}(CN)_6]'''$ überzugehen. Die Umwandlung vollzieht sich in konzentrierter Lösung schon bei Zimmertemperatur, verdünnte Lösungen oxydieren sich in der Wärme sehr rasch.

In Abwesenheit eines Oxydationsmittels vollzieht sich die Umwandlung unter Entwicklung von Wasserstoff aus dem Lösungswasser nach der Gleichung:

$$2\,[Co(CN)_6]'''' + 2\,H_2O = 2\,[Co(CN)_6]''' + H_2 + 2\,OH'.$$

(Gmelin, Rammelsberg[29]), Haidlen, Fresenius[41a]), Zwenger[52]), Descamps[169])). Das Reduktionspotential des Kobaltocyanidions liegt demnach über dem Wasserstoffpotential (Peters[486]), Grube, Schächterle[1261]), vgl. auch Köhler[1443]) und elektromot. Verh. S. 156).

Die Reaktion wird durch platiniertes Platin katalytisch beschleunigt, außerdem wirken auch KCN und HCN beschleunigend (Peters[486]), Manchot, Herzog[523])).

Von der starken Reduktionswirkung des Kobaltocyanidkomplexes macht Lieberson[1641]) zum analytischen Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von Kobalt neben Nickel Gebrauch. Die zu untersuchende Lösung wird mit Arsenophosphorwolframsäure und Natriumcyanid versetzt. In Gegenwart von Kobalt bildet sich intensiv blaue wolframige Säure, Nickel ist ohne Einwirkung.

Durch Oxydationsmittel wie Chlor, Brom wird der Übergang von Kobaltocyanidion in Kobalticyanidion augenblicklich bewerkstelligt, H_2O_2 oxydiert langsamer. Über den Verlauf der Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff vgl. S. 204.

Literatur S. 508.

Wegen des Versuches, die Unbeständigkeit von $[Co^{II}(CN)_6]''''$ gegenüber $[Co^{III}(CN)_6]'''$ aus der Auffüllung der Elektronenschalen, der Wertigkeit und Koordinationszahl zu erklären, vgl. Lowry[1170c]), Rây, Bhar[1495]).

Durch *naszierenden Wasserstoff* wird $[Co^{II}(CN)_6]''''$ zu Kobalt(I)cyanid reduziert (vgl. S. 196).

Die einzelnen Kobaltohexacyanide.

Kobaltocyanwasserstoffsäure $H_4[Co(CN)_6]$, läßt sich durch Einwirkung von H_2S auf $Pb_2[Co(CN)_6]$ als sehr unbeständiger, farbloser, in Wasser mit rötlichgelber Farbe löslicher, in Alkohol, Äther und Chloroform unlöslicher Stoff gewinnen (Descamps[169])). Beim Ansäuern der Alkalikobaltocyanidlösungen mit Mineralsäuren entsteht nicht die freie Kobaltocyanwasserstoffsäure, vielmehr scheidet sich Kobaltocyanid ab.

Kalium-Kobaltocyanid, $K_4[Co(CN)]_6$, von Descamps[169]) erstmalig dargestellt, wird nach Rosenheim und Koppel[487]) gewonnen, indem man in eine auf —10° abgekühlte, möglichst konzentrierte Lösung von Kobaltchlorid die berechnete Menge Kaliumcyanid in ebenfalls ganz konzentrierter und gekühlter Lösung einträgt und dafür sorgt, daß die Temperatur niemals über 0° steigt. Nach Samuel[1820]) ist an Stelle von $CoCl_2$ besser das daraus durch Fällung mit KOH erhaltene blaugrüne $Co(OH)_2$ in konzentrierter KCN-Lösung zu lösen.

Über die Bildung bei der Reduktion von $K_3Co(CN)_6$ auf elektrolytischem Wege oder mit Kaliumamalgam vgl. Grube, Schächterle[1261]). Das von Alvarez[737]) angegebene Darstellungsverfahren (Zusatz von KCN zu einer mit SO_2 gesättigten $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung) führt nach Rây[1898b]) (vgl. S. 461) zu einem Komplex $[Co^{III}_2(CN)_{10}SO_3]'''''$, nicht aber zu $[Co(CN)_6]''''$.

Kleine violette Kristallblättchen, die sich an der Luft rasch verändern, aber nach dem Waschen mit Alkohol und Äther in einer Wasserstoffatmosphäre 8 Tage so gut wie unverändert haltbar sind (Rosenheim, Koppel[487])).

Dichte $D^{15}/_{4^0} = 2{,}039$ (Biltz u. Mitarb.[1442])).

$K_4Co(CN)_6$ ist schwach diamagnetisch, ein genauer Zahlenwert für die spez. Suszeptibilität χ kann aber wegen der Zersetzlichkeit des Salzes nicht angegeben werden. Szegö-Ostinelli[1642]) fanden etwa $\chi = -0{,}1 \cdot 10^{-6}$; Rây, Bhar[1495]) $\chi = -0{,}4 \cdot 10^{-6}$.

In Wasser ist das Salz mit tiefroter Farbe löslich, in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich[487]).

Eigenschaften der wäßrigen Lösung vgl. S. 296.

Hydrazinium-Kobaltocyanid $(N_2H_4)_4[Co(CN)_6]$(?) soll nach Franzen, Lucking[804]) aus der Lösung der Komponenten in Form farbloser(!) prismatischer Kristalle entstehen. Die Angaben sind zweifelhaft.

$Ba_2[Co(CN)_6]$, $Sr_2[Co(CN)_6]$, $Ca_2[Co(CN)_6]$, dunkel amethystfarbene, leicht zersetzliche Blättchen (Descamps[169])).

$Pb_2[Co(CN)_6]$, orangegelber Niederschlag aus $K_4[Co(CN)_6]$-Lösung und Bleisalz (Descamps[169])).

$K_2Co[Co(CN)_6]$ entsteht beim Eingießen einer mit KOH stark alkalisch gemachten Lösung von KCN in eine konzentrierte Kobaltsalzlösung bei 0°, ferner beim Übergießen von Kobaltcyanid mit Kalilauge.

Grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in den Lösungen der Cyanide von Kalium, Barium, Kalzium unter Bildung tiefrot gefärbter Lösungen

löst, aus denen die Doppelsalze, z. B. $BaCo[Co(CN)_6]$, durch Fällen mit Alkohol bei 0° isoliert werden können. Beim Erhitzen entfärben sich die Lösungen schnell (Descamps[169]).

Kobalto-Pentacyanide

Aquopentacyanide: Läßt man Kobaltlösung zu Kaliumcyanid fließen, so tritt nach Rupp und Pfenning[763]) Bildung eines bleibenden Niederschlages von Kobaltcyanid ein, wenn gerade 1 Co auf 5 CN zugefügt worden ist. Zu demselben Molverhältnis kommt man, wenn man die Kobaltsalzlösung mit einem Überschuß an Kaliumcyanid versetzt und das nicht gebundene Cyanid mit Silbernitrat elektrometrisch bestimmt (Müller, Lauterbach[1075])), oder wenn man den Verlauf der Kobaltcyanidreaktion unmittelbar elektrometrisch an einer Silberelektrode verfolgt (Müller, Schluttig[1173])). Rupp und Pfenning (vgl. auch Glasstone, Speakman[1640])) hatten einen Oxydationsvorgang vermutet. Da aber das Molverhältnis Co:CN 1:5 auch dann unverändert bleibt, wenn man jeden Zutritt der Luft ausschließt, nehmen Müller und Mitarbeiter (vgl. auch Edelmann[931])) an, daß es sich um die Reaktion

$$Co^{\cdot\cdot} + 5\,CN' + H_2O = [Co^{II}(CN)_5 \cdot H_2O]'''$$

handle. Demgegenüber ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Möglichkeit eines Überganges von $[Co^{II}(CN)_5 \cdot H_2O]'''$ in $[Co^{III}(CN)_5 \cdot OH]'''$ bzw. $[Co^{III}(CN)_5 \cdot H_2O]''$ auch bei Luftausschluß besteht, weil $[Co^{II}(CN)_5 \cdot H_2O]'''$ ebenso wie $[Co^{II}(CN)_6]''''$ Wasser zersetzen dürfte (vgl. S. 296).

Kalium-Carbonyl-Kobaltocyanid, $K_3[Co(CN)_5 \cdot CO]$, entsteht durch Einwirkung von luftfreiem Kohlenoxyd auf eine auf —10° gekühlte Lösung, welche KCN, $KC_2H_3O_2$, und $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4\,H_2O$ im Molverhältnis 4:2:1 enthält. Von einem zunächst entstehenden Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat bei 0° mit Alkohol versetzt und kristallisieren lassen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann der Körper gereinigt werden.

Weißes, lockeres, mikrokristallines Pulver, das der entsprechenden Eisenverbindung $K_3[Fe^{II}(CN)_5 \cdot CO]$ zum Verwechseln ähnlich sieht. In Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Lösung gibt mit Metallsalzen weiße oder gefärbte Niederschläge, aus ammoniakalischer Silberlösung wird metallisches Silber abgeschieden (Manchot, Gall[1262])).

Die folgenden Messungen sind an nicht ganz reinem Material ausgeführt: Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1{,}888$, Mol.-Vol. bei 25° = 177 (Hieber, Ries, Bader[1643])). Spez. magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = -0{,}13$, Molekulare Suszeptibilität $\chi_{mol.}\ 10^6 = -33$. Das Salz ist also diamagnetisch (Klemm, Jacobi, Tilk[1803])).

Nitrosopentacyanide, $[Co^{II}(CN)_5NO]'''$ und Nitritopentacyanide, $[Co^{II}(CN)_5NO_2]''''$, sind nicht bekannt. Die zweifelhaften Angaben über derartige Körper werden unter Co^{III} behandelt (S. 462).

Kobalto-Tetracyanide

Auf die Existenz des Komplexes $[Co(CN)_4]''$ deuten gewisse Eigentümlichkeiten der Titrationskurven, die sich bei der elektrometrischen Verfolgung der Reaktion zwischen Kobaltsalz und Alkalicyanid ergeben (Müller und Mitarbeiter[1075,1173]), vgl. auch diese S. oben). Zur Annahme der Verbindung $[Co(CN)_4]''$ kam Großmann[764]) schon früher auf Grund der Ergebnisse der cyanometrischen Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt. Läßt man nämlich unter den Bedingungen der bekannten Titrationsmethode nach Moore Cyankalium

zu der ammoniakalischen Metallsalzlösung zufließen, so löst sich das als Indikator zugesetzte Silberjodid momentan auf, wenn sich gerade die Reaktion $Co^{••}$ + + 4 $CN' = [Co(CN)_4]''$ vollzogen hat, vorausgesetzt, daß die untersuchte Lösung wenigstens 10mal so viel Nickel als Kobalt enthält. Bei kleineren Nickelmengen treten Abweichungen auf.

Kobaltosalze der Metallcyanwasserstoffsäuren

Kobalto- und Alkalikobaltosalze von $[Fe^{II}(CN)_6]''''$, $[Fe^{III}(CN)_6]'''$, $[Fe^{II}(CN)_5X_x]^{3+x}$, $[Fe^{III}(CN)_5X_x]^{2+x}$ und anderen Metallcyanwasserstoffsäuren können nach der bei Eisen (Bd. IV, 3, 2, S. B 565) entwickelten Vorstellung als mehrkernige Komplexe $Co^{II}[Co^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ u. ähnl. angesehen werden, oder auch als $CoFe^{II}[Co(CN)_6]$ (Austausch). Experimentaluntersuchungen sind dazu kaum bekannt. Deswegen werden die Verbindungen hier nach ihrer Bildung als Ferro-, Ferricyanide usw. formuliert. Ein Teil der Eisencyanidverbindungen ist bereits bei Eisen (Bd. IV, 3, 2) behandelt. Es sind dies die Verbindungen:

$Co_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 7\,H_2O$ . . . . . S. B 516,
$K_2Co[Fe^{II}(CN)_6]$, $Na_2Co_3[Fe^{II}(CN)_6]_2$, $Cs_2Co[Fe^{II}(CN)_6$,
$(NH_4)_2Co[Fe^{II}(CN)_6]$ . . . . . S. B 517, 520,
$Co_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ . . . . . S. B 552,
$Co_3[Fe^{II}(CN)_5CO]_2 \cdot 3\,H_2O$ . . . . . S. B 605,
$Co[Fe^{III}(CN)_5NO] \cdot 4\,H_2O$ . . . . . S. B 614.

Hydrazinium-Kobaltoferrocyanide wurden von Rây und Gupta[1174]) durch Fällung von Hydraziniumferrocyanid mit Kobaltsalzlösung hergestellt. Je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten wurden Niederschläge mit folgenden Zusammensetzungen erhalten: $(N_2H_5)_8Co_6[Fe(CN)_6]_5 \cdot 4\,H_2O$, gelblichgrün, amorph, neutral reagierend, $(N_2H_5)_{11}Co_{10}H_5[Fe(CN)_6]_9 \cdot 11\,H_2O$, grün amorph, sauer reagierend, $(N_2H_5)_8Co_7H_2[Fe(CN)_6]_6$, grün, amorph, sauer reagierend.

Calcium-Kobaltoferrocyanid, aus $Ca_2[Fe(CN)_6]$-Lösung auf Zusatz von $Co^{••}$, grüner Niederschlag. Sehr empfindliche Reaktion, die 0,01 mg Co/ccm nachzuweisen gestattet. Überschuß an $Co^{••}$ in großer Verdünnung gibt einen violetten Niederschlag, der beim Erhitzen oder Trocknen in die grüne Form übergeht, beim Abkühlen oder bei Zusatz von Wasser wieder violett wird (Gaspar[1895])).

$Zn_5Co[Fe(CN)_6]_3$, amorpher, grünblauer Niederschlag (Schachkeldian[1632])).

Kobalto-Chromicyanid, $Co_3[Cr(CN)_6]_2$, aus $K_3Cr(CN)_6$ und Kobaltsalzlösung. Hell rosafarbener, getrocknet gelbbrauner Niederschlag, der in überschüssigem KCN, sowie in konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure löslich ist und durch Alkalien zersetzt wird (van Dyke, Cruser, Miller[651])).

$K_3CoCu^I(CN)_6$, sechsseitige Blättchen (Straus[433])).

$CoAu^I_2(CN)_4$, weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der beim Erhitzen blau wird (Lindbom[215])).

$CoAu^{III}_2(CN)_8 \cdot 9\,H_2O$, kleine, rötlichgelbe Kristalle, die bei 150° wasserfrei werden und sich bei 310° zu zersetzen beginnen. In kaltem Wasser und in Alkohol wenig löslich (Lindbom[215])).

$CoAu^{III}_2Br_4(CN)_4 \cdot 9\,H_2O$, $CoAu^{III}_2J_4(CN)_4 \cdot 10\,H_2O$, aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung von Brom bzw. Jod. Bromverbindung braungelbe Prismen, Jodverbindung schwarzbraune Prismen (Lindbom[815])).

Literatur S. 508.

$CoPt^{II}(CN)_4$, blauer, in feuchtem Zustande roter Niederschlag (Peters[706, 830]).

$CoPt^{IV}Br_2(CN)_4 \cdot 5H_2O$, rötliche, mikroskopische kubische Kristalle (Holst[203]).

Kobalt(2)-rhodanid, Kobaltorhodanid existiert wasserfrei und in Form mehrerer Hydrate.

Wasserfreies Kobaltrhodanid $Co(CNS)_2$, wird aus den Hydraten bei 100—150° erhalten (Rosenheim, Cohn[542]), Peters[706]), Birk, Biltz[1263]), Hantzsch, Schlegel[1347])), ferner entsteht es beim Verwittern des Alkoholates (vgl. S. 301).

Gelbbraunes (Rosenheim, Cohn[542]), Söderbäck[1009])), dunkelbraunes (Peters[706])) Pulver von der Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1,955$ (Birk, Biltz[1263])). In Wasser mit roter Farbe löslich; Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten s. S. 301.

Kobaltrhodanid-Hydrate: $Co(CNS)_2 \cdot 3\,H_2O$ (von Großmann und Hünseler[626])), sowie de Sweemer[1931]) als 4-Hydrat angesehen, vgl. dagegen Hantzsch[1347]) und Figg. 92, 93, 94, entsteht nach Rosenheim, Cohn[542]) und de Sweemer[1931]) beim Eindunsten einer Lösung von Kobaltkarbonat in 10—12%iger Rhodanwasserstoffsäure, nach Großmann, Hünseler[626]), Hantzsch und Schlegel[1347]), indem man molekulare Mengen $CoSO_4$ und $Ba(CNS)_2$ umsetzt und das Filtrat im Vakuum einengt.

Violette, im durchscheinenden Lichte rote Kristalle des rhombischen Systems, Achsenverhältnisse $a:b:c = 1,2302:1:0,5824$ (Sachs[542, 543])).

Das Salz ist hygroskopisch, es löst sich in wenig Wasser mit blauer Farbe, beim Verdünnen der Lösung tritt Rosafärbung ein; die bei 25° gesättigte Lösung enthält 50,7 % $Co(CNS)_2$.

In Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten ist das Salz mit tief blauer Farbe löslich.

$Co(CNS)_2 \cdot 0,5\,H_2O$, wurde von Meitzendorff[39]) beim Verdunsten der Lösung von Kobaltkarbonat in wäßriger Rhodanwasserstoffsäure zur Trockne in Form einer gelbbraunen kristallinischen Masse erhalten. Nach Hantzsch und Schlegel[1347]) spricht für die tatsächliche Existenz des Hydrates, daß das Trihydrat über P_2O_5 regelmäßig an Gewicht abnimmt, bis der Wassergehalt noch etwa 0,5 Mole beträgt. Von da ab erfolgt die Gewichtsabnahme bis zum wasserfreien Salz sehr langsam.

Wässrige Lösung von Kobaltrhodanid wird außer durch Lösen des Kobaltrhodanides und seiner Hydrate durch Auflösen von Kobaltkarbonat in verdünnter Thiocyansäure, durch Umsetzung der berechneten Mengen $CoSO_4$ und $Ba(CNS)_2$ usw. hergestellt.

Die konzentrierte Lösung ist blau, die verdünnte rosa gefärbt, wird aber beim Erwärmen zuerst violett, dann blau. Zusätze von HCl, KCNS, $CaCl_2$ bewirken ebenfalls Farbenumschlag der roten Lösung in blau. $ZnCl_2$ verursacht keine Blaufärbung, mit $HgCl_2$ entsteht ein blauer Niederschlag, die Lösung bleibt aber rot (vgl. Morell[226]), sowie S. 207). Absorptionsspektrum s. S. 210.

Dichte und elektrisches Leitvermögen (μ) der Lösung wurden von Wernicke[832]) bestimmt:

$g\,Co(CNS)_2/1000\,g\,H_2O$ =	9,35	10,4	14,85	19,4	71,8	227,4	478,4
$d\,(0,2^0)$ =	1,0052	1,0062	1,0089	1,0123	1,0460	1,1378	1,2614
$d\,(95^0)$ =	0,9695	0,9696	0,9727	0,9753	—	1,0937	1,2063
$\mu_{0,2^0}(\Omega^{-1}cm^{-1})$ =	54	55	47,6	43	23	9,6	2,9

Zähigkeit einer 2,33 m-Lösung bei verschiedenen Temperaturen s. Wernicke[832]).

Gefriertemperaturen der Lösung nach Hantzsch und Shibata[831]):

g $Co(CNS)_2$ in 100 g Wasser	Gefrier-temperatur	i	Scheinb. Mol.-Gew.
0,8	—0,219	2,5	68,8
1,5	—0,333	2,1	83,9
2,6	—0,514	1,9	94,0
4,0	—0,767	1,8	97,2

Weitere Messungen von Gefrier- und Siedepunkten bei Wernicke[832]).

Das Salz ist demnach selbst in verdünnter Lösung nicht vollständig in die drei Ionen $Co^{\cdot\cdot} + 2\ SCN'$ gespalten. In mäßig verdünnter Lösung tritt fast nur Zerfall in zwei Ionen ein:

$$Co(CNS)_2 \rightarrow [Co(CNS)]^{\cdot} + CNS', \text{ oder } Co(CNS)_2 + 5\ H_2O \rightarrow \left[Co\begin{matrix}CNS\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]^{\cdot} + CNS'.$$

Mit dem Vorhandensein des Komplexes hängt auch zusammen, daß das Absorptionsspektrum des Kobaltrhodanides in wässriger Lösung von dem anderer rotgefärbter Kobaltsalze abweicht (vgl. S. 210).

Wasserstoffsuperoxyd gibt in der Kobaltrhodanidlösung einen grünen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Perrhodan, $HC_3N_3S_3$, mit einer kleinen Beimengung von Kobaltrhodanid besteht (Ormont[1350])).

Verbindungen von Kobaltrhodanid mit organischen Lösungsmitteln (Solvate).

Methylalkoholat, $Co(CNS)_2 \cdot 2\ CH_3OH$, kristallisiert aus der Lösung von wasserfreiem Rhodanid in Methylalkohol in blauen, an der Luft zerfließlichen Kristallen. In Chloroform ist das Salz in trockenem Zustande kaum löslich, es löst sich aber reichlich mit blauer Farbe, wenn es vorher mit Methylalkohol angefeuchtet wurde[1347]).

Ein Hexamethylalkoholat konnte nicht erhalten werden (Hantzsch, Schlegel[1347])).

Aethylalkoholat, $Co(CNS)_2 \cdot 2\ C_2H_5OH$, wurde von Hantzsch und Shibata[831]) beim Eindampfen der äthylalkoholischen Lösung von Kobaltrhodanid, von Söderbäck[1009]) durch Einwirkung von freiem Rhodan auf Kobaltmetall in Gegenwart von absolutem Alkohol erhalten.

Nach Hantzsch und Shibata purpurfarbige Kristalle, nach Söderbäck dunkelblaue kristallinische Masse. An der Luft verwittert das Salz außerordentlich leicht zu braungelbem wasserfreien Kobaltrhodanid.

Ein Hexaäthylalkoholat konnte nicht dargestellt werden (Hantzsch, Schlegel[1347])).

Benzylalkoholat, rot (Zusammensetzung nicht bestimmt). (Hantzsch, Schlegel[1347])).

Organische Lösungen des Kobaltrhodanides: $Co(CNS)_2$, und seine Hydrate sind in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, z. B. in CH_3OH, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, $CHCl_3$, $CH_3 \cdot CO \cdot OCH_3$; in Amylalkohol ist das trockene Anhydrid nicht löslich, wohl aber nach Befeuchten mit Äthylalkohol. Diese Lösungen sind durchweg blau gefärbt; über das Absorptionsspektrum alkoholischer Lösungen s. Rosenheim und Meyer[652]), weitere Angaben S. 214.

Durch Merkurichlorid wird die blaue alkoholische Lösung von Kobaltrhodanid rosa gefärbt und zwar erfolgt der Farbenumschlag, wenn auf 1 Mol $Co(CNS)_2$ gerade 1 Mol $HgCl_2$ zugefügt worden ist (Hantzsch, Shibata[831])).

Tabelle 123
Gefrierpunktserniedrigung (Δ) in Urethan
(Gefriertemperatur = 49°, theor. Mol.-Gew. von $Co(CNS)_2$ = 175,1)[831])

g $Co(CNS)_2$ in 100 g Urethan	Δ	i	Mol.-Gew.
0,697	0,123° C	1,6	280,9
0,611	0,103	1,7	294,0
0,311	0,064	1,4	241,0

Tabelle 124
Siedepunktserhöhung Δ in Alkohol bei 78°

g $(Co(CNS)_2$ in 100 g Äthylalkohol	Δ	i	Mol.-Gew.
1,37	0,090	1,07	177,4
4,71	0,311	1,08	177,6

Kobaltrhodanid ist also bei niedriger Temperatur (in Urethan) teilweise dimolekular, bei 78° (in Alkohol) aber fast ausschließlich monomolekular gelöst (Hantzsch, Shibata[831])).

Molare Leitfähigkeit μ der alkoholischen Lösung von $Co(CNS)_2 \cdot 3\,H_2O$ bei 25° nach Rosenheim und Meyer[653])).

v	= 32	64	128	256	512	Liter/Mol.
μ_{25}	= 1,6	2,0	2,9	3,9	5,3	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Kobaltrhodanid ist also in Alkohol ein schlechter Leiter (vgl. dagegen die Leitfähigkeit von $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ S. 305).

Nach Überführungsversuchen von Hantzsch und Shibata[831]) wandert die blaue Grenzschicht der alkoholischen Lösung bei der Elektrolyse zur Anode, während sich an der Kathode $Co(OH)_2$ abscheidet. Das Rhodanid ist also zum Teil als $Co[Co(CNS)_4]$ gelöst.

Doppel-(Komplex-)Salze des Kobaltrhodanides

Verbindungen mit anionisch gebundenem Kobalt

Metallrhodanide in konzentrierter Lösung färben die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des Kobaltrhodanides tiefblau. In verdünnten Lösungen bleibt die Rotfärbung zunächst bestehen, die Farbe schlägt aber auf Zusatz von Alkohol, Azeton usw. sofort in blau um (siehe unten „Kobaltrhodanidreaktion"). Beim Eindunsten der blauen Lösungen hinterbleiben Salze von der allgemeinen Formel $Me_2[Co(CNS)_4]$.

Wie Rosenheim und Cohn[542]) zuerst nachwiesen und viele andere Autoren in der Folgezeit bestätigten, ist das Kobalt in diesen Salzen und in ihren blauen Lösungen als Anion $[Co(CNS)_4]''$ vorhanden. Für diese Ansicht sprechen insbesondere Überführungsversuche, welche zeigen, daß das Kobalt in den blauen Lösungen zur Anode wandert, ferner zahlreiche spektroskopische Untersuchungen, die S. 214 angeführt sind. Weitere Angaben bei de Sweemer[1898]).

Kobaltrhodanidreaktion: Skey[170]) hat anscheinend als erster beobachtet, daß eine mit Alkalirhodanid versetzte Lösung eines Kobaltsalzes durch Alkohol

tiefblau gefärbt wird und daß der blaue Stoff beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht. Das Verfahren wird von Skey zur Trennung des Kobalts von anderen Metallen empfohlen.

Außer durch Äthylalkohol wird die Blaufärbung der Kobaltrhodanidlösung auch durch Methyl-, Isobutyl-, Amylalkohol (Grassini[524]), Vogel[244])), ferner durch Azeton (Ditz[544, 1076])) hervorgerufen, dagegen ist Glyzerin auch in Gegenwart von Äther ohne Wirkung (Ditz). Auch Ester färben nicht blau, weshalb die Reaktion zum Nachweis der Alkohole neben Estern angewendet werden kann (Grassini). Nach Ditz gibt eine äußerst verdünnte Lösung von Kobaltsulfat, die durch Rhodanid und Alkohol nicht mehr blau gefärbt wird, beim Überschichten mit Äther an der Grenze der beiden Flüssigkeiten sofort einen blauen Ring. Benzol, Petroläther, Anilin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sind in dieser Beziehung ohne Einwirkung.

Der Nachweis des Kobalts ist nach Ditz besonders empfindlich, wenn man zum Hervorrufen der Blaufärbung Azeton verwendet. Feigl[1051, 1122, 1751]) und Kolthoff[1123, 1644]) bestätigen dies. Nach Kolthoff liegt die Grenzkonzentration bei Anwendung von 5 cm^3 Kobaltlösung, 1 cm^3 20%iger NH_4CNS-Lösung und 5—6 cm^3 Azeton bei 2 mg Co/Liter, als Tropfenreaktion ausgeführt ergibt sich eine Erfassungsgrenze von 0,0005 mg Co. Vergleichende Versuche von Tomula[1752]) beweisen ebenfalls die günstige Wirkung des Azetons. Nach diesen wird in einer Lösung von $1{,}192 \cdot 10^{-4}$ Mol (= 0,0155 g) $CoCl_2$ und 5 g NH_4CNS in 100 cm^3 die maximale Farbenintensität erzielt bei einem Gehalt von 70% Methylalkohol, 60% Äthylalkohol, aber nur 40% Azeton. Der Gehalt an NH_4CNS hat oberhalb einer Konzentration von 5% einen ziemlich kleinen Einfluß auf die Farbintensität.

Vogel[244]) hatte empfohlen, die zu prüfende, mit NH_4CNS versetzte Kobaltlösung mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther auszuschütteln. Nach Treadwell[545]) ist das Verfahren zum Kobaltnachweis sehr geeignet, doch wird es nach Górski[862]) von dem Verfahren mit Alkohol, nach Kolthoff[1123, 1644]) von dem mit Azeton an Empfindlichkeit weit übertroffen.

Anwesendes Eisen stört den Nachweis des Kobalts mit Rhodan infolge Bildung des roten Ferrirhodanides. Die Störung wird durch Zugabe von Alkalikarbonat (Vogel[244]), Treadwell[545]), Ditz[544])), oder besser durch Alkalifluorid (Kolthoff[1123, 1644])) beseitgt.

Die Kobaltrhodanidreaktion kann außer zum Nachweis des Kobalts zu dessen kolorimetrischer Bestimmung verwendet werden (Wolff[245]), Tomula[1626, 1752]), Remy[1815])), ferner zu seiner Trennung von anderen Metallen (Skey[170]), Rosenheim, Huldschinsky[546])), zur kolorimetrischen Bestimmung von Alkohol (Morrell[226])), zur Bestimmung von Alkoholen neben Estern und Äthern (Grassini[524])), zur Unterscheidung von Isoamyl-, Isobutyl- und n-Butylalkohol untereinander, von niederen Alkoholen und Amyl- und Butylacetat (Weber[1741])). Die Rhodankobaltlösung wird als Reagens zum Nachweis verholzter Zellmembranen (Casparis[1024]), Potonié[1264]), Peyer[1517])), zum Nachweis von Nikotin (Wagenaar[1518])), Kokain (Young[1854])), zur Begutachtung von Mehlen oder Mehlprodukten (Greger[1351])) usw. empfohlen.

Alkali-Kobaltrhodanide: Verbindungen der allgemeinen Formel $Me_2Co(CNS)_4$ sind wasserfrei und in Form von Hydraten bekannt.

Die **wasserfreien Salze** werden nach Treadwell und Vogt[545]) hergestellt, indem man die mit Alkalirhodanid versetzte Kobaltsalzlösung mit Amylalkohol ausschüttelt und die Amylalkohollösung verdunsten läßt. Die erhaltenen Salze

---

Literatur S. 508.

lassen sich aus Azeton umkristallisieren oder auch aus der Azetonlösung mit Chloroform fällen.

Nach Treadwell und Vogt sollen die Salze an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser sofort unter Rotfärbung zersetzt werden. Nach Rosenheim und Cohn[542]) trifft dies aber nicht zu, vielmehr erhält man durch Eindunsten der roten wässrigen Lösungen die nachstehend angeführten Hydrate der Verbindungen.

Diese **Hydrate** werden außer auf dem vorgenannten Wege durch Eindunsten der wässrigen Lösungen der Komponenten gewonnen oder indem man 1 Mol $CoCO_3$ in 2 Molen HCNS löst und dann unter Zusatz von 2 Molen Alkalirhodanid zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator einengt. Auf diese Art stellten Rosenheim und Cohn[526, 542]) die Verbindungen von Kalium, Ammonium und Natrium her. Großmann[707]) gewann das Ammoniumsalz durch Kochen von Kobalthydroxyd mit Ammoniumrhodanidlösung und Konzentrieren der Flüssigkeit über Schwefelsäure. Als Alkali-Kobaltrhodanide sind sehr wahrscheinlich auch die Salze anzusprechen, welche Grotthus[3]), Claus[91]) und Schönn[182]) aus den Lösungen von Kobaltsalz und Alkalirhodanid erhalten, aber als einfaches Kobaltrhodanid beschrieben haben. Walden[525]) gab einem von ihm hergestellten Kaliumsalz auf Grund einer flüchtigen Analyse die Formel $K_4Co(CNS)_6 \cdot 6\,H_2O$, während es sich tatsächlich um die Verbindung $K_2Co(CNS)_4 \cdot 4\,H_2O$ handelt (vgl. Rosenheim und Cohn[542])).

Die Hydrate der Alkalikobaltrhodanide lassen sich nach Rosenheim und Cohn[526, 542]) aus Wasser und Alkohol, nach Hantzsch und Shibata[831]) auch aus Amylalkohol und Azeton umkristallisieren.

Die Alkali-Kobaltrhodanide bilden tiefblaue, seidenglänzende, lange Nadeln. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen sind tiefblau, die verdünnteren hellrosa gefärbt. Durch einen Überschuß an Alkalirhodanid werden die roten Lösungen nach Hantzsch und Shibata[831]) zuerst violett, dann blau. Außer in Wasser lösen sich die Salze sehr leicht in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Azeton und in wasserhaltigem Äther (Rosenheim, Cohn), außerdem in vielen anderen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe und Halogenalkyle (Zawidzki[766])). In wasserfreiem Äther sind sie unlöslich[542]). Die Lösungen in den meisten organischen Flüssigkeiten (mit Ausnahme von Formamid) zeigen tiefblaue Farbe und ein charakteristisches Absorptionsspektrum, das dem $[Co(CNS)_4]''$-Komplex zuzuschreiben ist (vgl. S. 214).

Nachstehend sind die Formeln der bisher dargestellten Verbindungen und einzelne ihrer besonderen Eigenschaften angegeben:

$Na_2Co(CNS)_4 \cdot 8\,H_2O$, tiefblaue seidenglänzende Nadeln; schmilzt beim Erwärmen im Kristallwasser und verliert bei 100° etwa 20% H_2O (Cohn[547])).

Die Verbindung ist merkwürdigerweise auch als Mineral „Juliëniet" in Katanga gefunden worden (Schoep[1512c, 1857b]), Cuvelier[1950])).

Die Löslichkeitsgleichgewichte im System $Co(CNS)_2$ — NaCNS — H_2O sind von de Sweemer[1949]) bei 25° untersucht worden; die in Fig. 92 dargestellten Ergebnisse lassen den sehr breiten Existenzbereich der Verbindung neben Lösung erkennen.

$K_2Co(CNS)_4$, wasserfrei, blaue Blättchen, etwas weniger intensiv gefärbt als das Ammoniumsalz (Treadwell, Vogt[545])).

$K_2Co(CNS)_4 \cdot 4\,H_2O$[526, 542]); molare Leitfähigkeit μ der wässrigen Lösung bei 30° nach Dhar[863]):

v =	15,12	30,24	60,48	121,0	241,9	483,8	967,7	1935,4	3870,7	Liter/Mol
μ =	252,3	303,3	364,2	385,3	446,7	453,1	515,1	535,3	540,3	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Die vorstehenden Leitfähigkeitswerte sind fast gleich der Summe der Leitvermögen der Komponenten, das Salz ist also in der wässrigen Lösung vollständig in seine Komponenten zerfallen.

Die Löslichkeitsgleichgewichte im System $Co(CNS)_2$ — KCNS — H_2O bei 25⁰ hat de Sweemer[1898, 1949]) festgestellt; er erhielt folgende Zahlen:

Zusammensetzung d. Lsg.									
% $Co(CNS)_2$ =	48,5	46,7	43,8	38	27,8	20,9	13,5	9,0	5.92
% KCNS =	6,8	14,7	15,8	22,5	33	42	60,5	65	67

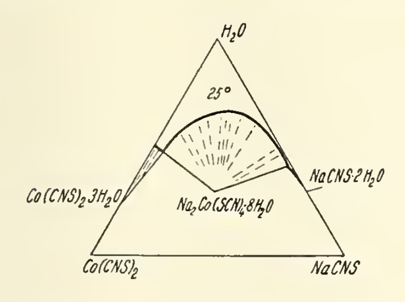


Fig. 92.
System $Co(CNS)_2$—NaCNS—H_2O bei 25⁰ nach de Sweemer[1949]).

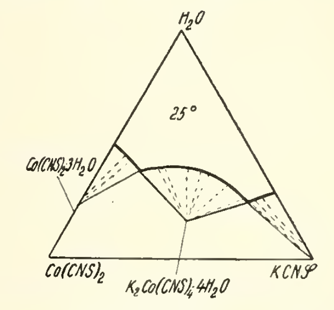


Fig. 93.
System $Co(CNS)_2$—KCNS—H_2O bei 25⁰ nach de Sweemer[1949]).

Die Darstellung dieser Werte in Fig. 93 zeigt, daß nur eine Komplexverbindung existiert.

$Cs_2Co(CNS)_4 \cdot 2\,H_2O$, tiefblaue, luftbeständige Kristalle, welche etwas oberhalb 100⁰ unter Grünfärbung wasserfrei werden. Das wasserfreie Salz schmilzt bei etwa 170⁰ (Shinn, Wells[587])).

$(NH_4)_2Co(CNS)_4$, wasserfrei, schöne, stark doppelbrechende blaue Nadeln (Treadwell, Vogt[545])).

$(NH_4)_2Co(CNS)_4 \cdot 4\,H_2O$. Molare Leitfähigkeit μ der alkoholischen Lösung bei 25⁰ nach Rosenheim und Meyer[652]):

v =	32	64	128	256	512	Liter/Mol
μ =	39,1	48,2	57,9	66,3	72,9	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Das Salz ist also in alkoholischer Lösung ein starker Elektrolyt, im Gegensatz zu dem Kobaltrhodanid, das in alkoholischer Lösung den Strom schlecht leitet (vgl. S. 302). Über das Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung vgl. bei Rosenheim, Meyer.

Barium-Kobaltrhodanid, $BaCo(CNS)_4 \cdot 8\,H_2O$, wurde von Rosenheim und Cohn[526, 542]) ähnlich wie das Kaliumsalz (unter Verwendung von $Ba(CNS)_2$) dargestellt. Indigoblaue Nadeln.

Silber-Kobaltrhodanide: $Ag_2Co(CNS)_4$ wurde von Rosenheim und Cohn[542]) durch Digerieren einer konzentrierten alkoholischen Lösung von $K_2Co(CNS)_4 \cdot 4\,H_2O$ mit frisch gefälltem AgCNS unter Zusatz von HCNS auf dem Wasserbade und darauffolgendes Abkühlen der Lösung erhalten. Das Salz ist meist mit AgCNS verunreinigt. Kleine dunkelblaue Kristallnadeln, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Beim Kochen mit Wasser tritt quantitative Zersetzung in AgCNS und $Co(CNS)_2$ ein.

$AgCo(CNS)_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht nach Shinn und Wells[587]) beim Stehen einer konzentrierten heißen Lösung von $Co(CNS)_2$ mit AgCNS und darauffolgen-

Literatur S. 508.

dem Abkühlen. Kleine glänzende Kristalle, die im durchfallenden Lichte tiefblau, im reflektierten Lichte schwarz erscheinen. Das Pulver ist lebhaft blau gefärbt. Unterhalb 100° verliert das Salz Wasser und wird dunkelgrün.

$Cs_2Ag_2Co(CNS)_6 \cdot 2\,H_2O$. Konzentrierte heiße Lösungen von $Co(CNS)_2$ und CsCNS werden mit AgCNS gesättigt und abgekühlt. Dünne längliche dunkelrote Platten, die an trockener Luft etwas violett werden. Sie verlieren weit unter 100° unter Dunkelgrünfärbung Wasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 180° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erstarren violett wird. Heißes Wasser zersetzt das Salz vollkommen, in Gegenwart eines Überschusses an CsCNS und $Co(CNS)_2$ kann man aber aus Wasser umkristallisieren (Shinn, Wells[587]).

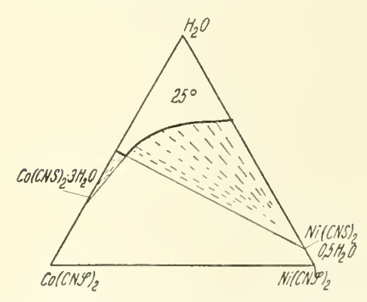


Fig. 94. $Co(SCN)_2$—$Ni(CNS)_2$—H_2O bei 25° nach de Sweemer[1949]).

Nickelrhodanid bildet mit Kobaltrhodanid weder eine Verbindung noch Mischkristalle, wie die in Fig. 94 dargestellten Ergebnisse der Untersuchung des Löslichkeitsgleichgewichtes im System $Ni(CNS)_2$–$Co(CNS)_2$–H_2O bei 25° von de Sweemer[1949]) erkennen lassen.

Doppelverbindungen mit organischen Rhodaniden:

Aethylendiammonium-Kobaltrhodanid, $C_2H_4(NH_3)_2[Co(CNS)_4] \cdot 2\,H_2O$, dunkelblaue feine Nadeln, die bei 82° schmelzen (Großmann, Schück[650]).

Hexamethylentetrammonium-Kobaltrhodanid, $(C_6H_{13}N_4)_2[Co(CNS)_4]$, lilafarbene Kristalle, die sich in Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln gar nicht lösen (Calzolari[767]).

Tripyridinium-Kobaltrhodanid, $(C_5H_6N)_3[Co(CNS)_5]$, dunkelblaue Kristalle des monoklinen Systems, a:b:c = 0,8747:1:0,8590, $\beta = 45^0\,5'\,9''$. Die Kristalle zeigen deutlichen Pleochroismus violett-blau. Die konzentrierte wässrige und die alkoholische Lösung sind blau gefärbt, durch Verdünnen mit viel Wasser werden die Lösungen rot (Großmann, Hünseler[626]). Über den Mikronachweis des Kobalts in Form dieses Salzes vgl. bei Martini[1519]). Auch die normal zusammengesetzte Pyridiniumverbindung (blaue Nadeln) konnte erhalten werden[626]).

Dichinolinium-Kobaltrhodanid, $(C_9H_8N)_2[Co(CNS)_4]$, glänzende dunkelblaue Prismen des monoklinen Systems, a:b:c = 0,7458:1:0,7560, $\beta = 48^0\,55'\,54''$. In Wasser mit rosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe löslich (Großmann, Hünseler[626]).

Dianilinium-Kobaltrhodanid, $(C_6H_5 \cdot NH_3)_2[Co(CNS)_4]$, glänzende dunkelblaue mikroskopische Säulchen, in Wasser mit rosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe leicht löslich, Schmelzpunkt 65° (Großmann, Hünseler[626], vgl. auch Martini[1519]).

Tetraphenylhydrazinium-Kobaltrhodanid, $(C_6H_5NH \cdot NH_3)_4[Co(CNS)_6]$, mikroskopisch kleine Kristallnadeln von grünlich schimmernder Farbe, die sich in Alkohol und Äther leicht mit dunkelgrüner Farbe lösen, in Wasser aber nahezu unlöslich sind. Verdünnte Säuren lösen bei starkem Erhitzen (Großmann, Hünseler[626]).

Verbindungen mit Benzoldiazoniumrhodanid, m-Nitrobenzoldiazoniumrhodanid und β-Diazonaphthalinrhodanid haben Korczynski und Mitarbeiter[1025, 1077]) hergestellt. Es sind malachitgrüne kristallinische Pulver, die der Formel $X_2Co(CNS)_4$ entsprechen.

Literatur S. 508.

Doppelverbindungen von unbestimmter Konstitution

Kobalto-Mercurirhodanid, $Co(CNS)_2 \cdot Hg(CNS)_2$, wurde von Hantzsch und Shibata[831]) wegen seiner Farbe als $Hg[Co(CNS)_4]$ aufgefaßt, nach Cohn[547]), Dhar[863]) und Inoue[1444]) ist es dagegen als $Co[Hg(CNS)_4]$ anzusehen. Inoue kommt zu diesem Schluß auf Grund spektroskopischer Untersuchungen der gemischten Lösungen von verschiedenen Mercurisalzen mit Kobaltrhodanid.

Das Salz kristallisiert aus den Lösungen der Komponenten, ferner ganz allgemein aus Lösungen, welche ein Mercurisalz, ein Kobaltsalz und Alkalirhodanid enthalten. Um sofort Kristalle zu erhalten, sind konzentrierte wäßrige Lösungen anzuwenden (vgl. z. B. Orlow[627])); arbeitet man in Anwesenheit von Salpetersäure, so fällt das Salz auch aus verdünnten Lösungen aus (Ormont[1350])). Die roten alkoholischen Lösungen der äquivalenten Mengen $Co(CNS)_2$ und $HgCl_2$ hinterlassen beim Eindampfen einen blauen Syrup, der beim Ausziehen mit Wasser $CoHg(CNS)_4$ liefert (Hantzsch, Shibata[831])). Bemerkenswert ist, daß die Verbindung sowohl aus $K_2Hg(CNS)_4$ und $CoCl_2$, als aus $K_2Co(CNS)_4$ und $HgCl_2$ entsteht (Cohn[547])).

Kobaltomercurirhodanid bildet glänzende indigblaue vierseitige Prismen (Cleve[133])) oder Nädelchen (Hantzsch, Shibata), die dem rhombischen System angehören (vgl. Behrens-Kley[932]), wo auch schöne Abbildungen der Kristallformen zu finden sind).

An der Luft ist das Salz bis etwa 110—120° beständig, oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich (Cleve[133]), Cohn[547]), Ormont[1350])). In kaltem Wasser ist es wenig löslich (Cleve[133]), Orlow[627])). Die bei 25° gesättigte Lösung enthält 0,084% $HgCo(CNS)_4$. $Co(CNS)_2$ und $K_2Co(CNS)_4$ setzen die Löslichkeit stark herab (de Sweemer[1931]). Die gesättigte wässrige Lösung ist blau (Dhar[863])), Absorptionsspektrum s. Inoue[1444]). Heißes Wasser zersetzt langsam (Hantzsch, Shibata[831])). Verdünnte Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3) lösen noch weniger als Wasser (Cleve[133]), Orlow[627]), Dhar[863]), Ormont[1350])). Konzentrierte Salzsäure löst zu einer blauen Flüssigkeit, konzentrierte Schwefel-, Salpetersäure und Königswasser zersetzen in der Wärme rasch (Cleve[133]), Hantzsch, Shibata[831]), Ormont[1350])). Mit Alkalien entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von $Co(OH)_2$ und HgO, auch durch Jodkalium wird die Verbindung zersetzt (Ormont[1350]), vgl. auch Orlow[627]), Dhar[863])). Über die Einwirkung von $HgCl_2$ siehe unten.

Molare Leitfähigkeit μ der wässrigen $CoHg(CNS)_4$-Lösung bei 30° nach Dhar[863]):

v =	1563,6	4690,8	14072,4	42217,2	Liter/Mol
μ_{30^0} =	224,77	259,67	290,39	301,55	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Wegen der sehr charakteristischen Kristallformen und der auffallenden Farbe dient das Kobaltomercurirhodanid zum Mikronachweis von Kobalt oder Quecksilber. Aus Lösungen, die außer Kobalt und Quecksilber noch Kupfer, Cadmium oder Zink enthalten, scheiden sich Mischkristalle von $CoHg(CNS)_4$ und den Mercurirhodaniden der anderen Metalle ab. Die Cadmium- oder zinkhaltigen Mischkristalle sind hellblau, die kupferhaltigen braunviolett gefärbt (Behrens[365, 932])). Über die Anwendbarkeit zum Makronachweis von Quecksilber vgl. Ormont[1350, 1352]).

Verbindungen zwischen Kobaltrhodanid und Mercurichlorid:

$CoHg(CNS)_4 \cdot 3\,HgCl_2$, wahrscheinlich aufzufassen als $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}-HgCl\\-HgCl,\end{matrix}$ wird beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen erhalten, die auf 1 Mol

20*

$Co(CNS)_2$ 2 oder mehr Mole $HgCl_2$ enthalten; das Salz entsteht auch beim Erwärmen von $CoHg(CNS)_4$ mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von $HgCl_2$. Hell rosafarbige, leicht zersetzliche Kriställchen (Hantzsch, Shibata[831]).

2 $Co(CNS)_2 \cdot 2 HgCl_2$ wird von Hantzsch und Shibata[831]) in den alkoholischen Lösungen von Kobaltrhodanid angenommen, die durch Zugabe von $HgCl_2$ im Molverhältnis 1 : 1 gerade rot gefärbt worden sind (vgl. S. 207). Die Darstellung der Verbindung im festen Zustande gelang nicht, die Lösung gibt vielmehr beim Eindampfen ein Gemenge von $CoHg(CNS)_4$, $HgCl_2$ und $CoCl_2$.

Die rote Lösung zeigt ein von den übrigen rot gefärbten Kobaltsalzlösungen abweichendes Absorptionsspektrum. Es wird angenommen, daß die Verbindung in der Alkohol-Lösung in Form eines Solvates der Zusammensetzung

$$Co\begin{bmatrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{bmatrix}Co(C_2H_6O)_n$$

zugegen sei[831]).

Kobalt-Wismutrhodanid, $Co_3[Bi(CNS)_6]_2 \cdot 15 H_2O$, braunrote, gegen Wasser beständige Kristalle. Das Wismut wandert bei der Elektrolyse zur Anode, das Salz leitet sich also von der Wismutrhodanwasserstoffsäure $H_3[Bi(CNS)_6]$ ab (Paciello, Foà[1124])).

Kobalt-Platinirhodanid, $CoPt(CNS)_6$, aus $K_2Pt(CNS)_6$ und Kobaltsalz. Orangefarbiges Salz (Buckton[81]), Peters[830, 896])).

Kobalto-Mercuriselenocyanid, $CoHg(SeCN)_4$, wurde von Rosenheim und Pritze[738])durch Versetzen der wässrigen Lösung von $K_2Hg(SeCN)_4$ mit einer Kobaltsalzlösung gewonnen; grünlichblaue mikroskopische Kristalle.

Verbindungen einer Kobaltselenocyanwasserstoffsäure konnten nicht isoliert werden.

Kobaltoazid, $Co(N_3)_2$ · aq, wurde von Wöhler und Martin[1109]) durch Einwirkung von Kobaltkarbonat auf eine ätherische Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure gewonnen. Rötlichbraunes, aus kleinen abgerundeten Kristallen bestehendes Pulver. Das Salz zieht begierig Wasser an und hält es außerordentlich fest. Selbst nach mehrwöchigem Stehen im Vakuum über P_2O_5 wird das Wasser nicht vollständig abgegeben. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich, doch tritt weitgehende Hydrolyse ein.

Kobaltazid ist ein äußerst gefährlicher Körper; schon schwaches Drücken zwischen Metall und Glas, sogar Einfüllen in eine Metallkapsel oder Pressen in Pastillen führt oft zu den heftigsten Explosionen. Die Verpuffungsgrenztemperatur liegt für Substanzmengen von 0,005 g (mit 13% Wassergehalt) bei 148°, kleinere Substanzmengen können höher erhitzt werden. Die Schlagempfindlichkeit besitzt bei 0,02 g Substanz ein Maximum. Ähnliche Maxima werden bei den Aziden von Ni, Ba, Sr, Ca beobachtet, während die Azide der übrigen Metalle ihre Empfindlichkeit mit der Menge der Substanz entweder dauernd steigern oder ständig verringern (Wöhler, Martin[1000])).

Basisches Kobaltoazid von der ungefähren Zusammensetzung $(N_3)Co \cdot OH$ fällt nach Curtius und Rissom[494]) aus Lösungen von $CoSO_4$ und Natriumazid oder aus Lösungen von $CoCO_3$ in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure beim Kochen oder Eindunsten als violetter, in Wasser unlöslicher, in Stickstoffwasserstoffsäure löslicher Niederschlag aus.

Kobaltstickstoffwasserstoffsäure ist wahrscheinlich in der rotbraunen ätherischen Lösung enthalten, die bei der Einwirkung von $CoSO_3$ auf ätherische

Stickstoffwasserstoffsäure entsteht. Silbersalzlösung fällt aus der Lösung nicht das weiße Silberazid, sondern ein braunes komplexes Salz (Wöhler, Martin [1109])).

Kalium-Kobaltoazid, $KN_3 \cdot Co(N_3)_2$, kristallisiert aus der konzentrierten Lösung von Kobaltazid beim Versetzen mit der berechneten Menge Kaliumazid. Hellblaue, seidenglänzende Nadeln, die durch Schlag, Stoß oder Erhitzen zu äußerst heftiger Explosion gebracht werden. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht mit rosaroter Farbe löslich, die Lösung zersetzt sich beim Stehen oder Kochen unter Abscheidung von basischem Salz (Curtius, Rissom[494])).

Ammonium-Kobaltoazid, $NH_4N_3 \cdot Co(N_3)_2$ wird analog dem Kaliumsalz gewonnen und hat ähnliche Eigenschaften wie dieses (Curtius, Rissom[494]).

$Co(N_3)_2 \cdot Hg(CN)_2$ fällt beim Vermischen der Lösungen von Kobaltsalz, Mercuricyanid und Natriumazid als rötlicher, nicht explosiver, aber leicht zersetzlicher Niederschlag aus (Ricca, Pirrone[1590])).

Kobalt(2)-hydroxyd, Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung unter Luftausschluß mit Alkalilauge, so entsteht zunächst ein blauer (manchmal ein grüner), gelatinöser Niederschlag, der besonders bei Anwendung eines Überschusses an Alkalilauge und beim Erwärmen rasch rosa Farbe annimmt und körnig wird. Man hat den blauen Niederschlag früher auf Grund der Untersuchungen von Winkelblech[26]), Beetz[45]) u. a. als basisches Kobaltsalz angesehen. Hantzsch[843]) wies zuerst nach, daß es sich um eine labile Form des Kobaltohydroxydes handelt, dessen stabile Form der rosa gefärbte Niederschlag ist. Weiser und Milligan[1878]) bezeichnen die beiden Formen als α- und β-$Co(OH)_2$.

Blaues Kobaltohydroxyd [α-$Co(OH)_2$] entsteht, wie angegeben, als primäres Produkt beim Versetzen einer Kobaltsalzlösung mit Alkalilauge. Zu seiner ***Darstellung*** fügt man zu der Kobaltsalzlösung (unter Luftausschluß) etwas weniger als die berechnete Menge Lauge, da ein Überschuß an Kobaltsalz das blaue Hydroxyd stabilisiert[843]) (siehe unten S. 310). Geht man von Kobaltsulfat aus, so läßt sich der Niederschlag von adsorbiertem Sulfat nicht vollständig freiwaschen, ohne daß Verfärbung eintritt. Aus Kobaltazetatlösung gefälltes Hydroxyd ist dagegen durch Auskochen mit Wasser vollkommen rein zu erhalten (Hantzsch[843])), ebenso das aus verdünnter Kobaltnitratlösung (50 g $Co(NO_3)_2 \cdot$ 6 aq in 1000 g H_2O) durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge (22 g KOH in 300 g H_2O) bei 0° abgeschiedene Hydroxyd (Hüttig, Kassler[1700])). Wegen der leichten Oxydierbarkeit ist bei Herstellung und Handhabung Luftzutritt möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften: Die *Kristallstruktur* des blauen Hydroxydes ist nicht eindeutig sichergestellt. Stillwell[1575]) fand, daß der aus konzentrierten (2-molaren oder stärkeren) Kobaltsalzlösungen zunächst gefällte, gallertartige Niederschlag keinerlei Röntgeninterferenzen gibt, also amorph ist. Der Niederschlag wird aber in Anwesenheit eines Überschusses an Kobaltsalz bald weniger voluminös und besitzt nun nach Stillwell[1575]), Hüttig und Kassler[1700]) dasselbe Kristallgitter wie das rote Kobalthydroxyd, doch sind die Interferenzlinien nach Hüttig, Kassler, verschwommener, die Kristallite also kleiner und weniger geordnet als bei dem roten Hydroxyd. Nach Weiser und Milligan[1878]) kommt dagegen dem blauen Hydroxyd ein von dem roten Hydroxyd durchaus abweichendes Kristallgitter zu. Weiser und Milligan meinen, daß die Befunde der anderen Autoren

---

Literatur S. 508.

auf weitgehende Verunreinigung ihrer Präparate mit rotem Hydroxyd zurückzuführen seien.

Die *Farbe* des α-$Co(OH)_2$ ist nicht immer gleich. Die aus konzentrierten Lösungen gebildete Gallerte ist tief blau; sie zeigt unter dem Mikroskop Lamellenstruktur, doch erscheinen fast alle Lamellen bei der mikroskopischen Beobachtung im durchfallenden Licht hellgrün bis gelbgrün. Das Blau des kompakten Niederschlages ist also eine Reflexionsfarbe, wahrscheinlich ein Tyndallblau, das durch Streuung des Lichtes an den kleinen Niederschlagsteilchen zustandekommt (Stillwell[1575]), Weiser, Milligan[1878])). Unter Umständen, besonders bei Fällung aus verdünnten Lösungen, ist der Niederschlag auch im auffallenden Licht entweder von vornherein grünstichig oder er wird nach kurzer Zeit tiefgrün. Der grüne Niederschlag besitzt dieselbe Kristallstruktur wie der blaue (Weiser, Milligan[1878])). Der Farbenwechsel blau—grün vollzieht sich auch bei vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff (Stillwell[1575]), Weiser, Milligan[1878])).

Das *Absorptionsspektrum* des blauen Hydroxydes zeigt nach Vogel[219]) zwei charakteristische Absorptionsstreifen, einen stärkeren bei $\lambda = 660$—630 mμ und einen schwächeren bei 605—570 mμ. Die blaue Seite des Spektrums wird etwa von der Fraunhofer-Linie E an vollständig absorbiert, ebenso das Rot jenseits $\lambda = 700$ mμ (vgl. auch Russell[260])).

Entwässerung: Nach Hantzsch[843]) gibt das blaue Hydroxyd beim Erwärmen in N_2-Atmosphäre sein Wasser schon bei 170° vollständig ab, während das rote Hydrat selbst bei 300° noch nicht wasserfrei wird. Nach Hüttig und Kassler[1700]) verhalten sich die beiden Formen dagegen bei der isobaren Entwässerung sehr ähnlich (s. S. 312).

Chemisches Verhalten: Das frisch gefällte blaue Hydroxyd oxydiert sich sehr leicht an der Luft und färbt sich dabei über verschiedene grüne Mischfarben schließlich graugelb. Das Auftreten der grünen Farbe ist aber nicht notwendig mit Oxydation verbunden (vgl. oben unter Farbe).

Durch Acetylchlorid wird das blaue Hydroxyd sehr langsam unter schwacher Erwärmung in $CoCl_2$ übergeführt, das rote Hydrat reagiert dagegen so stürmisch, daß das Acetylchlorid ins Sieden gerät. Geringere Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit äußern sich auch bei der Wechselwirkung mit Benzoylchlorid (Hantzsch[843])). Nach Feigl und Rubinstein[1149]) gibt blaues Hydroxyd mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung einen amorphen grünen Niederschlag, rotes Hydroxyd liefert dagegen eine rotbraune Lösung, die auf Zusatz von Äther eine schwarze Fällung abscheidet.

Sonst verhält sich das blaue Hydroxyd chemisch wie das rote Hydrat.

Adsorption, Stabilisierung: Vermöge seiner gelatinösen, oberflächenaktiven Beschaffenheit hat das blaue Kobalthydroxyd das Bestreben, Lösungsbestandteile weitgehend zu adsorbieren, und diese adsorbierten Stoffe haben z. T. einen entscheidenden Einfluß auf die Beständigkeit des Körpers, das heißt auf seine Umwandlungsgeschwindigkeit in das stabile rote Hydrat. Dies gilt zunächst für adsorbierte Kobaltionen. Während aus äquivalenten Lösungen von Kobaltsalz und Alkalilauge bei Raumtemperatur gefälltes blaues Hydroxyd schon nach 5 Minuten weitgehend in die rote Form übergeht, verhindert ein Überschuß von Kobaltsalz die Umwandlung ganz, es treten dann andere Veränderungen an dem Niederschlag ein (vgl. unter Alterungserscheinungen) (Weiser, Milligan[1878]), s. auch Hantzsch[843]), Stillwell[1575])). Wie Kobaltsalze stabilisieren auch kleine Mengen $Ni(OH)_2$, die gleichzeitig mit dem $Co(OH)_2$ gefällt werden, das blaue Hydroxyd (Benedict[619]), Weiser, Milligan[1878])), wogegen andere Metall-

salze, wie die Sulfate von Fe^{II}, Zn, Mn, Mg, Cr, Cu, Al, die Nitrate von Pb, Cd, Th, Sr wenig oder gar nicht wirksam sind (Chatterji, Dhar[1084a]). Von Anionen besitzen die Sulfationen nach Weiser und Milligan[1878]) eine deutlich stabilisierende Wirkung, nach Hantzsch[843]) werden sie stark adsorbiert (vgl. oben unter Darstellung, S. 309). Weitere Stabilisatoren von α-$Co(OH)_2$ sind Gelatine, Eialbumin (Weiser, Milligan[1878])), Glycerin (Stillwell[1575])), insbesondere aber die höheren Polyalkohole und die Zuckerarten (Weiser, Milligan[1878])). Schon ein Zusatz von 0,125 Molen Mannit auf 1 Mol Kobaltsalz reicht hin, um das blaue Kobalthydroxyd durch Wochen beständig zu machen, selbst wenn die Fällung mit einem Überschuß an Alkalilauge, z. B. durch Umsetzung von 4 cm^3 m-$CoCl_2$ mit 6 cm^3 2 m-NaOH in einem Gesamtvolumen von 25 cm^3 bewirkt wird. Der in Anwesenheit von Mannit gefällte Niederschlag verträgt sogar vielstündiges Erwärmen unter der Fällungsflüssigkeit auf dem Wasserbade, ohne seine Farbe zu ändern[1878]).

Die Zuckerarten werden in besonders hohem Maße adsorbiert, sie ergeben typische Adsorptionsisothermen. Ordnet man sie nach der Stärke der Adsorption, so erhält man folgende Reihe: Lactose $>$ Maltose $>$ Sucrose $>$ Raffinose (Weiser, Milligan[1878])).

Mechanismus der Umwandlung von blauem in rotes $Co(OH)_2$: Nach Hüttig und Kassler[1700]) handelt es sich bei dieser Umwandlung um einen Alterungsvorgang, der sich in einem Anwachsen der Kristallite und darin äußert, daß die in dem Gitter des blauen Hydroxydes eine gewisse Beweglichkeit besitzenden OH-Gruppen eine ortsfeste Lage erhalten. Weiser und Milligan[1878]) nehmen dagegen an, daß die kleinen blauen Kristallite sich in vorhandenem Alkali lösen und in Form der weniger löslichen, größeren Kristalle des roten β-$Co(OH)_2$ wieder abscheiden. Die stabilisierende Wirkung der adsorbierten Stoffe soll darin bestehen, daß sie die blauen Teilchen umhüllen und so dem Einfluß der Alkalilauge entziehen. Das adsorbierte Kobaltsalz hat noch die zweite Wirkung, daß es zur Bildung von basischem Salz Anlaß gibt (vgl. den folgenden Absatz). Eine Rückverwandlung von rotem Hydroxyd in die blaue Form gelingt nicht (Stillwell[1575]), vgl. jedoch Witteveen, Farnau[1066])).

Alterungserscheinungen: Läßt man das in Gegenwart eines Überschusses an Kobaltsalz gefällte blaue Hydroxyd unter der Fällungsflüssigkeit stehen, so tritt je nach dem vorhandenen Kobaltsalzüberschuß eine mehr oder weniger rasch verlaufende Farbenänderung von blau über grün in lichtblau und schließlich in bläulichrosa (Lavendelfarbe) ein. Das lavendelfarbene Endprodukt dieses Alterungsvorganges ist ein basisches Kobaltsalz (Stillwell[1575])), das nach Weiser und Milligan[1878]) bei Verwendung von $CoCl_2$ als Ausgangsmaterial die Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot 3\,CoO \cdot 3{,}5\,H_2O$ besitzt (vgl. S. 258). Die grün und blau gefärbten Zwischenprodukte sind Gemenge von diesem basischen Salz mit α- und β-$Co(OH)_2$.

Rotes Kobaltohydroxyd [β-$Co(OH)_2$] fällt aus Kobaltsalzlösungen auf Zusatz von überschüssiger Alkalilauge aus. Im allgemeinen entsteht dabei zunächst das blaue Hydroxyd, das sich aber unter dem Einfluß der überschüssigen OH'-Ionen besonders in der Wärme rasch zu dem roten Hydrat umsetzt. Durch oft wiederholtes Waschen mit ausgekochtem Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre wird der Niederschlag gereinigt und besitzt nach Behandlung mit Alkohol, Äther und Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung $Co(OH)_2$ (Hantzsch[843])).

In gut ausgebildeten mikroskopischen Kristallen scheidet sich das rote Kobalthydroxyd aus der bei Luftausschluß hergestellten Lösung des gefällten Hydra-

---

Literatur S. 508.

tes in sehr konzentrierter Alkalilauge ab (de Schulten[332]), Le Blanc, Möbius[1558]), vgl. auch Hantzsch[843])).

Die *Bildungswärme* des Kobalthydroxydes wurde von Thomsen[224, 256]) aus der Wärmetönung der Reaktion $CoSO_4 \cdot aq + Ba(OH)_2 \cdot aq = Co(OH)_2 + BaSO_4 + aq + 12{,}22$ kcal zu $Co + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = Co(OH)_2 + 63{,}4$ kcal bestimmt.

Die Neutralisationswärmen mit Säuren sind bei den gebildeten Salzen angeführt, und zwar mit HF S. 226, mit HCl S. 238, mit H_2SO_4 S. 334, mit HNO_3 S. 364.

Eigenschaften: Das nach de Schulten[332]) gewonnene Präparat bildet dunkelviolette (nach Hantzsch[843]) rote), zu Büscheln vereinigte, doppelbrechende, polychroitische Prismen von der Dichte $D_{15^\circ} = 3{,}597$[332]).

Das durch Fällung erhaltene Hydroxyd ist ein roter körniger Niederschlag, der sich aus der Flüssigkeit leichter absetzt und viel schwerer peptisierbar ist als das Kobaltihydroxyd[1700]). Nach den röntgenographischen Untersuchungen von Natta und Reina[1310]) (vgl. auch [1480])) gehört das rote $Co(OH)_2$ der holoedrischen Klasse des rhomboedrischen Systems an, Raumgruppe D^3_{3d}. Die Dimensionen der Elementarzelle sind: $a = 3{,}19 \pm 0{,}03$ Å, $c = 4{,}66$ Å, $c/a = 1{,}46$ Å. Volumen der Elementarzelle = 41,1 Å³. Das Kobalthydroxyd ist isomorph mit $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ usw. Aus den röntgenographischen Daten berechnet sich die Dichte $D = 3{,}75$.

(Röntgenaufnahmen des roten Hydroxydes vgl. auch bei Stillwell[1575]), Hüttig und Kassler[1700]), Weiser, Milligan[1878])).

Das *Absorptionsspektrum* des roten Kobalthydroxydes zeigt nach Vogel[219]) dieselben Absorptionsstreifen, wie das blaue Hydroxyd, aber im Gelb und Orange etwas geringere Absorption. Ultraviolettabsorption vgl. S. 198.

Die *magnetische Suszeptibilität* ist nach Quartaroli[965]) größer als die des Kobaltihydroxydes. Für ein aus $CoCl_2$ mit KOH gefälltes Produkt ergab sich unter Berücksichtigung des H_2O-Gehaltes $\chi = 40{,}6 \cdot 10^{-6}$ (vgl. auch S. 468).

Thermischer Abbau: Hüttig und Kassler[1700]) nahmen die isobaren Entwässerungskurven des roten und blauen Kobaltohydroxydes für $p_{H_2O} = 10$ mm auf. Beide Hydroxyde wurden zunächst über H_2SO_4 (1:1) getrocknet. Das rote Hydrat (B_1) entsprach dann der Formel $CoO \cdot 1{,}941\ H_2O$, das blaue Hydrat (A_1) der Formel $CoO \cdot 1{,}850\ H_2O$. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 95 veranschaulicht. Die Kurven A_2 und B_2 betreffen Präparate, die aus A_1 und B_1 durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° und darauffolgendes Trocknen über Schwefelsäure (1:1) erhalten wurden. (Nach Katsurai[1576]) zeigt $Co(OH)_2$ bei der Druckbehandlung im Autoklaven äußerlich keine Veränderung.)

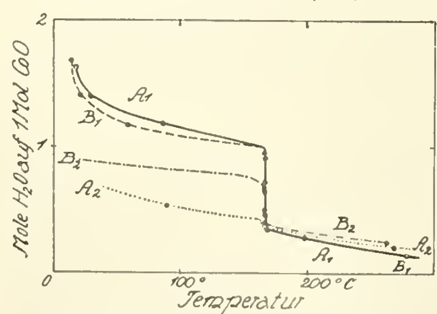


Fig. 95. System $CoO—H_2O$ nach Hüttig, Kassler,[1700]).

Man sieht, daß sich die verschiedenen Präparate bei der Entwässerung nahezu gleich verhalten, nur wird der über $Co(OH)_2$ hinausgehende Wassergehalt bei dem blauen Hydroxyd etwas schwieriger abgegeben als bei dem roten. Da die Wasserabgabe in diesem Bereich kontinuierlich erfolgt, handelt es sich wahrscheinlich um kolloid oder adsorptiv gebundenes Wasser. Von der Zusammensetzung $CoO \cdot 1\ H_2O$ ab zeigt die Entwässerungskurve einen plötzlichen

Vertikalabfall, der unter den gewählten Bedingungen ($p_{H_2O} = 10$ mm) bei 168° C liegt. Es wird angenommen, daß der Bodenkörper in diesem Bereich aus dem Monohydrat $CoO \cdot 1\,H_2O$ und einem Abbauprodukt von der Zusammensetzung $CoO \cdot 0{,}4\,H_2O$ bestehe. Solange das $Co(OH)_2$ nicht vollständig zersetzt ist, stellt sich immer die gleiche Zersetzungstemperatur von 168° ein. Trotzdem handelt es sich sehr wahrscheinlich nicht um ein stabiles Gleichgewicht, es liegen vielmehr Gründe zu der Annahme vor, daß das $Co(OH)_2$ auch bei Zimmertemperatur und weit darunter kein stabiles Existenzgebiet besitzt, selbst wenn es sich in unmittelbarer Berührung mit kondensiertem Wasser befindet.

Die weitere Entwässerung des Hydrates $CoO \cdot 0{,}4\,H_2O$ geht wieder kontinuierlich vor sich. Die letzten Reste Wasser werden sehr fest zurückgehalten. Bei 300° ist noch immer etwa 0,1 Mol H_2O gebunden (vgl. dazu auch die Angabe von Hantzsch S. 310).

Löslichkeit: Das Löslichkeitsprodukt in Wasser wurde von Britton[1238]) aus Messungen von Konzentrationsketten zu $L = [Co^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-18}$ bei 18° bestimmt.

Die Dissoziationskonstante k_b des gelösten Kobalthydroxydes bei 100° ergibt sich aus den Hydrolysegraden von Kobaltchlorid und Kobaltnitrat zu $k_b = 23{,}1 \cdot 10^{-5}$ (Kullgren[880])).

Das Kobalthydroxyd ist in Säuren, auch in nicht zu verdünnter Essigsäure leicht löslich, in verdünnter Alkalilauge dagegen praktisch unlöslich. In Ammoniak- und Ammoniumchloridlösungen ist $Co(OH)_2$ unter Luftausschluß gleichfalls nicht löslich, dagegen löst es sich merklich in NH_4Cl-haltigem Ammoniak, ähnlich wie $Mg(OH)_2$. In Gegenwart von Luft oder anderen Oxydationsmitteln wird $Co(OH)_2$ von ammoniumsalzhaltigem Ammoniak zu Amminen des Co^{III} gelöst.

Oxydation: Oxydationsmittel führen das Kobaltohydroxyd in Kobaltihydroxyd oder auch in $Co_3O_4 \cdot aq$ über (vgl. S. 466). Während der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd nimmt die magnetische Suszeptibilität des Hydroxydes ständig ab, die des daraus durch Erhitzen gewonnenen Anhydrides steigt dagegen ständig an. Der Oxydationsprozeß vollzieht sich bei Zimmertemperatur sehr langsam (Veil[1311])). Über die Oxydation der alkalischen $Co(OH)_2$-Lösung vgl. unten.

Katalytische Wirkung vgl. S. 190ff.

Alkalische $Co(OH)_2$-Lösungen

Konzentrierte (4 normale und stärkere) Alkalilaugen lösen das Kobalthydroxyd (auch CoO, s. S. 319) zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit (Proust[2]), Völker[48]), de Schulten[332])). Glycerin erleichtert die Auflösung. Dieselbe Lösung erhält man nach Tubandt[631]), wenn man ein Kobaltblech in starker Lauge als Anode schaltet. Bei hoher Stromdichte wird die Anode mitunter plötzlich passiv, sie entwickelt Sauerstoff und bedeckt sich mit einer schwarzen Oxydschicht (Foerster, Traun[1104]), Grube, Feucht[1094])); vgl. hierzu „Elektromotorisches Verhalten von $Co^{\cdot\cdot}$, S. 167. In warmer 8n-KOH löst sich durch kathodische Polarisation aktiviertes Kobalt auch ohne Einwirkung des Stromes unter Wasserstoffentwicklung zu der blauen Lösung (Grube, Feucht[1094])).

Die blaue Lösung ist bei Luftabschluß beständig, beim Stehen scheidet sie allmählich mikrokristallines Kobalthydroxyd ab (vgl. S. 312, s. jedoch auch unten bei $[Co(OH)_4]Na_2$). Schüttelt man mit Luft oder Chlor, so fallen braunschwarze Flocken eines höheren Oxydhydrates aus (Winkler[140]), Donath[555])),

Literatur S. 508.

H_2O_2-haltiger Äther verhält sich ähnlich, reiner Äther ist ohne Einwirkung (Ditz[544]). Die glycerinhaltige blaue Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft oder bei Zugabe von H_2O_2 grün (Donath[555]), Ditz[544]), Tubandt[631])).

Cl. Winkler[140, 158]) kam durch Anwendung unbrauchbarer Analysenmethoden zu dem irrigen Ergebnis, daß das Kobalt in der blauen Lösung als höheres Oxyd (Kobaltsäure) vorhanden sei. Wie insbesondere Donath[403]) (vgl. auch Schultze[144])) nachwies, ist aber das Kobalt in der Lösung ausschließlich zweiwertig, und zwar liegt es darin nach seiner Annahme, die auch von Grube und Feucht[1094]) vertreten wird, als Alkalikobaltoat Me_2CoO_2, bzw. $MeHCoO_2$ vor, vgl. Elektromot. Verhalten S. 165. Dieser Auffassung liegt die „klassische" Vorstellung zugrunde, daß die amphoteren Metallhydroxyde befähigt seien, Wasserstoffion abzuspalten: $CoO_2H_2 \rightarrow [CoO_2H]' + H^{\cdot}$; $[CoO_2H]' \rightarrow [CoO_2]'' + H^{\cdot}$. Nach Untersuchungen von Scholder und Mitarb.[1978]) an den kristallisierten Kobaltoaten (vgl. unten) und entsprechenden Salzen anderer Metallhydroxyde handelt es sich jedoch um eine Anlagerung von Alkalihydroxyd an das Metallhydroxyd, also um einen komplexchemischen Vorgang (Bildung von Hydroxosalz): $Co(OH)_2 + 2\,NaOH = [Co(OH)_4]Na_2$. Tubandt[631]) hielt die blaue Flüssigkeit für eine kolloide Lösung des Kobalthydroxydes.

Das Auftreten der tiefblauen Lösung beim Versetzen von Kobaltsalzen mit starker Alkalilauge kann zum analytischen Nachweis des Kobalts und zu seiner Trennung von Nickel dienen (Reichel[258]), Donath[555])).

Verbindungen von Kobaltohydroxyd mit Metallhydroxyden stellten Scholder und Mitarb.[1978]) her: $[Co(OH)_4]Na_2$ kristallisiert aus konzentrierten Lösungen von $Co(OH)_2$ in gesättigter Lauge bei niedriger Temperatur, hellweinrot. $[Co(OH)_6]Ba_2 \cdot H_2O$ und $[Co(OH)_6]Sr_2$ fallen aus der Lösung von $Co(OH)_2$ in starker Lauge auf Zusatz von konz. $Ba(OH)_2$- bzw. $Sr(OH)_2$-Lösung als hellrote Mikrokristalle. Die Verbindungen werden durch Wasser augenblicklich zersetzt und sind empfindlich gegen CO_2. Nähere Angaben über die Eigenschaften der Salze, insbesondere über ihr Verhalten bei der Entwässerung, das zugunsten der angeführten Formeln spricht, werden von Scholder in Aussicht gestellt.

Feste Lösungen von Kobaltohydroxyd mit Hydroxyden anderer Metalle:

Bei der Fällung von Lösungsgemischen eines Kobaltsalzes einerseits und eines Nickel-, Zink- oder Magnesiumsalzes anderseits mit Alkalihydroxyd entstehen Niederschläge, die nach den Untersuchungen von Natta und Mitarb.[1310, 1478, 1577]) aus festen Lösungen (Mischkristallen) von Kobalthydroxyd mit dem Hydroxyde des zweiten Metalles bestehen. Die röntgenographische Untersuchung der bei 100⁰ oder 350⁰ getrockneten Niederschläge ergab, daß sie dem Vegardschen Gesetz folgen, d. h. die linearen Dimensionen des Gitters setzen sich additiv aus den linearen Dimensionen der vertauschbaren Elemente zusammen (vgl. auch S. 323).

Kobalt-Manganoxydhydrate: Der natürlich vorkommende Asbolan (Kobaltmanganerz, schwarzer Erdkobalt, Kobaltschwärze), aus dem die wichtigen Neukaledonischen Kobalterze bestehen, ist nach neueren Ansichten eine Adsorptionsverbindung von $Co(OH)_2$ und MnO_2-Hydrat. (Näheres vgl. S. 82.)

Kobaltomanganit, $CoO \cdot MnO_2 \cdot aq$, soll nach Salinger[600]) entstehen, wenn man einer Lösung, die $CoSO_4$ und $KMnO_4$ in den entsprechenden Mengenverhältnissen enthält, Wasserstoffsuperoxyd zufügt. Brauner Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 80—90⁰ 2—4 Mole Wasser enthält.

Es müßte nachgeprüft werden, ob tatsächlich eine chemische Verbindung vorliegt.

Literatur S. 508.

Kobalt(2)-oxyd, Kobaltooxyd, CoO

Grundsätzlich läßt sich dies Oxyd durch Oxydation des Metalles, durch Reduktion der sauerstoffreicheren Oxyde oder durch thermischen Zerfall von $Co(OH)_2$ oder Kobaltsalzen flüchtiger Säuren ($CoCO_3$, CoC_2O_4, $Co(NO_3)_2$) erhalten. Es bietet auch keinerlei Schwierigkeiten, ein Präparat der ungefähren Zusammensetzung CoO darzustellen; dagegen ist es nach den meisten der zahlreich vorgeschlagenen Verfahren keineswegs leicht, ein ganz reines Produkt zu gewinnen, weil die quantitative Durchführung der Reaktionen auf Schwierigkeiten stößt. Hierbei spielen Bildung fester Lösungen, Adsorption, Okklusion, Diffusion usw. eine Rolle; man vergleiche die Verhältnisse beim Eisen (ds. Hdb. IV, 3, 2 B 43). Quantitative Anhaltspunkte für die Gewinnung des reinen CoO bieten die Gleichgewichtsuntersuchungen der Reaktionen: $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2O$ (S. 174) sind $Co + CO_2 \rightleftarrows CoO + CO$ (S. 177), sowie $Co_3O_4 \rightleftarrows 3\,CoO + 0{,}5\,O_2$ (S. 474).

Bildung und Darstellung. Metallisches Kobalt verbrennt in fein verteiltem Zustande an der Luft oder im Sauerstoff zu CoO, das aber meist nicht rein ist, indem es entweder Einschlüsse von Metall (vgl. Wöhler, Balz[1054]) oder von höherem Oxyd (vgl. Mixter[769]) enthalten kann. Beim Erhitzen in Wasserdampf- oder CO_2-Atmosphäre oxydiert sich metallisches Kobalt unter Umständen zu reinem CoO (vgl. oben).

Höhere Kobaltoxyde (-Hydroxyde) gehen beim Erhitzen an Luft auf etwa 1000° in CoO über (vgl. u. a. Braun[164]), Russell[134]), Hedvall[1105]), Kalmus[915]), sowie S. 474, 476). Die Entfernung der letzten Spuren von höherem Oxyd macht aber große Schwierigkeiten (vgl. Richards, Baxter[528]), sowie [167])). Um eine Wiederoxydation des Kobaltooxydes zu vermeiden, soll man das Glühprodukt in N_2- oder CO_2-Atmosphäre abkühlen lassen (Russell[134]), Zimmermann[301]), Hempel, Thiele[452]), Hedvall[1105])), oder man vollführt das Erhitzen nach Foote und Smith[725]) im Vakuum und pumpt den entstehenden Sauerstoff ständig ab.

Co_3O_4 geht bei mehrstündigem Erhitzen in wasserdampfhaltigem Wasserstoff in CoO über (Emmett, Shultz[1530])).

Kobaltohydroxyd oder -karbonat wandeln sich beim Erhitzen in sauerstofffreier Atmosphäre in CoO um (vgl. z. B. Winkelblech[26]), Beetz[45]), Russell[134]), Emich[420]), Mixter[769]), Wöhler, Balz[1054]), Natta, Reina[1310]), Holgersson, Karlsson[1578])). Das Produkt ist völlig rein, wenn das Erhitzen im Hochvakuum bei 300—350° bewerkstelligt wird. Nach Le Blanc und Möbius[1558]) ist dies das beste, wenn nicht einzige Verfahren zur Herstellung von vollständig analysenreinem Kobaltooxyd.

Bei den vorstehenden Verfahren erhält man meist pulverförmige Präparate von Kobaltooxyd.

Schön ausgebildete Kristalle beobachtete Moissan[259]) beim Abkühlen der in seinem Lichtbogenofen hergestellten Schmelze des feinkörnigen Oxydes. Hedvall[916]) gewann Kristalle durch wiederholtes Glühen von CoO, $CoCO_3$ oder CoC_2O_4 mit dem 4—5fachen Gewicht KCl auf 1000° oder höher; besonders vollkommen ausgebildete Kristalle treten auch als Einschließungen bei der Herstellung von Rinmans Grün auf (vgl. S. 324). Nach Duboin[1479]) werden schöne Kristalle durch Eintragen von $KF \cdot CoF_2$ in geschmolzenes Kaliumfluorid erhalten, oder auch durch Eintragen eines geschmolzenen Gemenges von CoO oder $CoCl_2$ und KHF in geschmolzenes KF, Zufügen von KCl und 2—3tägiges Erhitzen auf Rotglut.

Literatur S. 508.

Beim Glühen von $CoSO_4$ entsteht CoO in der Kristallform des Sulfates (Lachaud, Lepierre[388]).

Bildungswärme: Durch direkte Verbrennung von metallischem Kobalt in Sauerstoff erhielt Mixter[769]) für die der Gleichung $Co + \frac{1}{2} O_2 = CoO + Q$ entsprechende Bildungswärme Q den Wert 57,4 kcal (bei konstantem Druck), Roth und Havekoss[1759]) fanden in ausgezeichneter Übereinstimmung nach demselben Verfahren für 20° und konstanten Druck $Q = 57,5 \pm 0,2$ kcal, für konstantes Volumen $Q = 57,2 \pm 0,2$ kcal. Emmett und Shultz[1530]) berechnen aus ihren Untersuchungen über die Reaktion $CoO + H_2 \rightleftarrows Co + H_2O$ (vgl. S. 174) $Q = 56,154$ kcal bei 25° C.

Die Umsetzung zwischen pulverigem („amorphem") Kobaltooxyd und Natriumsuperoxyd nach der Gleichung $CoO + Na_2O_2 = Na_2CoO_3 + 30,3$ kcal ergibt einen abweichenden Wert für die Bildungswärme von CoO, nämlich $Q = 50,5$ kcal. Mixter schließt daraus auf eine besondere „amorphe" Modifikation des Kobaltoxydes, die z. B. beim Erhitzen von Karbonat im CO_2-Strom entstehen soll, während sich bei der Verbrennung des Kobaltmetalls kristallinisches Oxyd bilde. Nach Emmett und Shultz dürften die Unterschiede in der Bildungswärme jedoch eher in der verschiedenen Arbeitsweise als in der verschiedenen Struktur der Oxyde zu suchen sein.

Die erste Bestimmung der Bildungswärme von CoO rührt von Dulong[32]) her ($Q = 63,8$ kcal).

Die freie Bildungsenergie bei 1373° beträgt 32,05 kcal (Emmett, Shultz[1530])).

Physikalische Eigenschaften

Kristallform und Struktur: Kobaltoxyd wird nach den Verfahren von Hedvall[916]) (vgl. auch [859b])) und Duboin[1479]) in gut ausgebildeten Oktaedern, Würfeloktaedern oder Tetraedern, in einigen Fällen auch in nadelförmigen Kristallen erhalten (vgl. auch Moissan[259])). Bei den meisten anderen Verfahren entsteht pulverförmiges Oxyd, dessen Kristallstruktur sich nur röntgenographisch feststellen läßt. Das durch Erhitzen von $CoCO_3$ im Hochvakuum bei maximal 400° erhaltene Oxyd bildet ein außerordentlich feines Pulver, dessen Teilchengröße, aus der Breite der Interferenzlinien der Debye-Scherrer-Aufnahmen geschätzt, im Bereich von 10^2 Å liegt. Mit steigender Temperatur wird das Oxyd kompakter und körnig. Die bei 900° gewonnenen Oxyde liefern Linien von normaler Breite, nach dreistündigem Erhitzen auf 1050° treten gesprenkelte Linien auf, in dem Präparat sind dann schon mit unbewaffneten Auge Kristalle erkennbar (Le Blanc und Möbius[1558])).

Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben, daß dem Kobaltoxyd ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter vom Kochsalztypus zukommt. Für die Kantenlänge a der 4 Moleküle enthaltenden Elementarzelle werden folgende Werte angegeben:

$a = 4,254 \pm 0,004$ Å (Goldschmidt u. Mitarbeiter[1239, 1295, 1405])),
$a = 4,22$ Å (Natta u. Mitarbeiter[1310, 1480])),
$a = 4,32$ Å (Bravo[1312])),
$a = 4,26$ Å (Holgersson[1406, 1578])),
$a = 4,247$ Å (Walmsley[1533])).

Kobaltooxyd ist isomorph mit NiO und FeO (Natta u. Mitarb.[1310, 1480])). Röntgenaufnahmen von CoO vgl. auch bei Hüttig, Kassler[1579])).

Literatur S. 508.

Die *Dichte D* des Kobaltooxydes wurde häufig bestimmt, die Zahlen weichen stark voneinander ab, so daß ein sicherer Mittelwert nicht angegeben werden kann. Einige Zahlen sind nachstehend angeführt:

Für das kristallisierte Oxyd fanden Duboin[1479]) D = 6,05, Hedvall[916]) D = 6,37—6,38. An einem durch Glühen von $CoSO_4$ erhaltenen Oxyd bestimmten Lachaud und Lepierre[388]) D = 6,7. Für pulveriges Oxyd fanden Le Blanc, Möbius[1558]), sowie Natta, Reina[1310]) D = 6,62, Holgersson[1406, 1578]) D_{18^0} = 6,47. Eine ältere, ganz abweichende Bestimmung bei Playfair, Joule[46]).

Aus den röntgenographischen Daten berechnen Natta u. Mitarb.[1310, 1480]) D = 6,22 u. 6,62, Bravo[1312]) D = 6,538, Holgersson[1406, 1578]) D = 6,45, Walmsley[1533]) D = 6,455.

Der *kubische Ausdehnungskoeffizient* 3a beträgt nach Mayer, Havas[819]) $3a = 4{,}4 \cdot 10^{-7}$ mm/Grad.

Der *Schmelzpunkt* wurde von Wartenberg, Prophet[1942]) zu 1810° C bestimmt. Die Verdampfung bei dieser Temperatur ist gering. Der früher von Wartenberg, Gurr[1773]) angegebene Schmelzpunkt (1935° C) ist nicht richtig. Weitere Schmelzversuche bei Moissan[389, 404, 443]).

Farbe und Absorptionsspektrum: Das kristallisierte Kobaltoxyd besitzt rote bis dunkelrote Farbe. Das pulverige Produkt ist je nach der Herstellungstemperatur und anderen Bedingungen grau, olivengrün, braun oder schwarz gefärbt (vgl. Kalmus[915]), Hedvall[1105]), Holgersson, Karlsson[1578])). Alle diese Präparate besitzen die gleiche Gitterstruktur aber verschiedene Teilchengröße (Hedvall[1105]).

Zwischen Farbe und Teilchengröße dürfte bei Kobaltoxyd ein ähnlicher Zusammenhang bestehen wie bei Ferrioxyd (vgl. Bd. IV/3, 2, B 261).

Das Absoıptionsspektrum des Kobaltooxydes wurde von Hill, Howell[1191]) untersucht, vgl. auch S. 198 über Ultraviolettabsorption.

Emissionsvermögen s. Burgess, Waltenberg[914a]).

Die *glühelektrische Elektronenemission* wurde von Jentzsch[724]) gemessen. Für die Konstante A der Gleichung $J = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-b/T}$ ergab sich $A = 5{,}29 \cdot 10^3$ Amp/cm² (J = Emissionsstromdichte in Amp/cm², b = 49700).

Magnetismus: Das Kobaltooxyd ist paramagnetisch. Für die spez. magnetische Massensuszeptibilität fanden Herroun und Wilson[1072a]) $\chi = 74{,}5 \cdot 10^{-6}$. Nach Messungen von Klemm, Schüth[1967]) ist die magnet. Suszept. von CoO in außerordentlich hohem Maße von bisher ganz unkontrollierbaren Umständen abhängig. Selbst bei gleichartig hergestellten Präparaten ergeben sich Unterschiede in den χ-Werten im Verhältnis 1 : 6; z. B. wurden an Präparaten, die durch Erhitzen von pulverigem $CoCO_3$ hergestellt waren, für $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ zwischen 8900 und 57600 liegende Werte gefunden. Ein aus Kobaltspatkristallen gewonnenes Präparat ergab sogar $\chi_{Mol} \cdot 10^6 = 296000$. Feldstärke und Temperatur (zwischen —182° und + 440°) haben nur einen geringen Einfluß auf χ.

Das hoch erhitzte Kobaltoxyd nimmt an feuchter Luft beträchtliche Mengen Wasser auf (Richards, Baxter[528])).

Chemisches Verhalten:

Thermischer Zerfall: Das Kobaltooxyd ist sehr glühbeständig. Die Angabe von Richards und Baxter[528]), daß CoO im Vakuum schon bei 800° in seine Bestandteile zu dissoziieren beginne, ist irrig. Auch die von Read[432]) für den

Zersetzungsdruck angegebenen Zahlen sind viel zu hoch. Foote und Smith[725]) konnten bei 1100°, Le Blanc und Möbius[1558]) bei 1250° noch keinen meßbaren Sauerstoffdruck feststellen.

Die in Tab. 125 angeführten Werte für den Zersetzungsdruck des Kobaltooxydes sind aus Untersuchungen über das Gleichgewicht $CoO + H_2 \rightleftarrows Co + H_2O$ (s. S. 174) berechnet (vgl. auch Chaudron[1059])).

Tabelle 125

Dissoziationsdruck p des Kobalt(2)-oxydes

Temp. °C	p Atm.	Autor	Temp. °C	p Atm.	Autor
25	$3{,}40 \cdot 10^{-76}$	Shibata,	700	$3{,}32 \cdot 10^{-18}$	
400	$1{,}38 \cdot 10^{-29}$	Mori[1953])	800	$7{,}89 \cdot 10^{-16}$	Shibata,
450	$6{,}02 \cdot 10^{-29}$	Wöhler[1054])	900	$7{,}36 \cdot 10^{-14}$	Mori[1953])
500	$8{,}29 \cdot 10^{-25}$	Shibata,	1000	$3{,}36 \cdot 10^{-12}$	
600	$4{,}00 \cdot 10^{-21}$	Mori[1953])	1100	$6{,}58 \cdot 10^{-11}$	Emmett, Shultz[1530])

Biltz[752]) berechnete aus der von Dulong bestimmten Bildungswärme des Kobaltooxydes (vgl. S. 316) mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel die Zersetzungsdrucke des Kobaltooxydes; da aber die Bildungswärme nach Dulong von neueren zuverlässigen Werten stark abweicht, kann von der Mitteilung der Zahlen abgesehen werden.

Sauerstoffaufnahme: Die Oxydationsfähigkeit des Kobaltoxydes hängt sehr von seinem Verteilungsgrade ab. Besonders feinteiliges Oxyd wird durch Zersetzung von Kobaltkarbonat bei niedriger Temperatur (300—450° C) erhalten (Angaben über die Teilchengrößen vgl. S. 316). Dieses Oxyd hat nach Hedvall[966]), Le Blanc, Möbius[1558]) pyrophorische Eigenschaften, es nimmt an der Luft schon bei Zimmertemperatur nahezu soviel Sauerstoff auf, wie der Bildung von Co_3O_4 entspricht, doch entsteht dieses Oxyd nach Le Blanc, Möbius tatsächlich zunächst noch nicht, denn das Röntgenbild zeigt unverändert das Kristallgitter von CoO. Der Sauerstoff ist aber in aktiver Form zugegen, er oxydiert Oxalsäure, macht aus Jodkalium Jod frei usw. Es wird angenommen, daß ein unstabiles System $CoO \cdot n\, O_2$ vorliege. Durch längeres Erhitzen auf 400° tritt die Umwandlung in das stabile Co_3O_4-Gitter ein. Erhitzt man das Kobaltooxyd in Sauerstoff, so geht es unmittelbar in Co_3O_4 über (Näheres vgl. S. 475 bei System Co—O). Angaben über die Sauerstoffempfindlichkeit des fein verteilten Kobaltoxydes vgl. auch bei Mixter[769]).

Je höher das Kobaltoxyd bei der Herstellung erhitzt wurde, desto schwieriger nimmt es Sauerstoff auf. Das hoch erhitzte Oxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unbegrenzt beständig, es okkludiert auch höchstens Spuren von Sauerstoff (Schützenberger[390])). Bis etwa 200° nimmt es keinen Sauerstoff auf (Moissan[259])), bei 300—400° geht es in Sauerstoffatmosphäre (Wöhler, Balz[1054])), zwischen 385 und 910° an der Luft in Co_3O_4 über (Kalmus[915]), Glaser[588]) u. a.). Nach Milbauer[967]) bildete sich beim Erhitzen von Kobaltoxydul mit Sauerstoff unter 12 Atm. Druck auf 480° spurenweise höheres Oxyd.

Angaben über die Sauerstoffaufnahme von hoch erhitztem CoO beim Abkühlen an der Luft u. a. bei Russell[134]), Braun[138]).

Weitere Reaktionen

Durch Wasserstoff, Kohlenstoff, Kohlenoxyd wird Kobaltooxyd bei höherer Temperatur leicht zu Metall reduziert (vgl. dazu S. 88ff.).

Die der Gleichung $CoO + C = CO + Co$ entsprechende Reaktion ist endotherm. Ihr Eintritt macht sich auf der Erhitzungskurve eines Gemisches von CoO (2 g) und Zuckerkohle (1 g) durch einen Haltepunkt oder durch ein Sinken der Temperatur bemerkbar. Je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit werden die Unstetigkeiten, die von reichlicher CO-Entwicklung begleitet sind, bei 635—685° C gefunden. Bei 730° ist die Reduktion nahezu quantitativ (Tammann, Sworykin[1481]); vgl. auch [233])).

Durch Chlorgas wird CoO in $CoCl_2$ übergeführt. Der Angriff beginnt bei etwa 250°, bei 500° ist im Chlorstrom von 1 g CoO etwa die Hälfte in 1 Stunde umgesetzt. In Gegenwart von Kohlenstoff setzt die Reaktion schon bei 200° ein, um bei höheren Temperaturen rasch anzusteigen (Wasmuht[1737]), vgl. auch S. 230).

Mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 geht CoO beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° in Co_2O_3 und $CoCl_2$ über entsprechend der Gleichung $3\,CoO + Cl_2 = Co_2O_3 + CoCl_2$ (Michael, Murphy[787])).

Erhitzen mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff führt zur Bildung von CoS (S. 571); S_2Cl_2 liefert Chlorid, S. 230.

Selenchlorid, Se_2Cl_2 (Lenher, Kao[1275])), $SeOCl_2$ (Ray[1134])), führen Kobaltoxydul bei höherer Temperatur allmählich in $CoCl_2$ über.

Ammoniak reduziert bei höherer Temperatur zu Kobaltmetall (vgl. S. 89), Stickoxyd liefert wahrscheinlich Co_3O_4 (Emich[420])).

Über die Reaktionen mit Metalloxyden vgl. unten. Mit B_2O_3 bildet sich bei 620° ein violettes Pulver (Mazzetti, de Carli[1197])).

In Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3) ist Kobaltoxyd in der Wärme leicht löslich. Die Lösungen sind je nach der Art und Konzentration der Säure blau oder rosa gefärbt. Verdünnte Perchlorsäure, Weinsäure, Essigsäure lösen in der Kälte langsam, in der Hitze rasch. Oxalsäure führt in unlösliches Kobaltoxalat über (vgl. S. 389).

Fein verteiltes Oxyd löst sich in konzentrierter Alkalilauge; gegen Ammoniak, Ammoniumchlorid, Ammoniumrhodanid verhält es sich ähnlich wie $Co(OH)_2$; S. 313; grob kristallinisches CoO wird schwer oder gar nicht angegriffen. In geschmolzenem Ätzkali löst sich CoO zu einer klaren blauen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blauen Masse erstarrt.

Verbindungen von Kobaltooxyd mit anderen Metalloxyden

Kobaltoaluminat, $CoAl_2O_4$, ist Ende des 18. Jahrhunderts von Leithner in Wien, Wenzel in Freiberg und dem schwedischen Forscher Gahn entdeckt, später von Thénard[2a]) beschrieben worden, nach dem es auch „Thénards Blau" genannt wird (vgl. Hedvall[917])).

Das Aluminat entsteht beim scharfen Erhitzen der Gemische von CoO (oder schwarzem Kobaltoxyd) und Al_2O_3, oder der Kobalt- und Aluminiumsalze flüchtiger Säuren (Karbonate, Oxalate, Nitrate usw.).

Der Beginn der Umsetzung zwischen CoO und Al_2O_3 hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens, ferner von der Vorbehandlung und Herstellung des Kobaltoxydes ab. Er liegt zwischen 925 und 1025° C (Hedvall[968])). Eine vollständige Umsetzung findet ohne Flußmittel nicht statt (Krause, Thiel[1827])). Erhitzt man die Komponenten mit Kaliumchlorid als Flußmittel, so tritt die Bildung des Aluminates schon beim Schmelzpunkt des Kaliumchlorides (776° C) ein (Hedvall[968])). Nach Rüger[1170b]) begünstigt ein Überschuß von Al_2O_3 die Aluminatbildung, die bei einem Verhältnis von 0,5 Mol CoO: 1 Mol Al_2O_3 bei 900°, bei äquimolekularem Verhältnis aber erst bei 1100° eintritt.

Literatur S. 508.

Das reine Aluminat wird nur beim Erhitzen der Komponenten im Mengenverhältnis 1 CoO : 1 Al_2O_3 erhalten. Verwendet man mehr Aluminiumoxyd, so bleibt der Überschuß nach den Debye-Scherrer-Aufnahmen von Natta und Passerini[1580]) (vgl. auch Krause, Thiel[1827])) neben dem gebildeten Aluminat unverändert erhalten. Dreiwertiges Kobalt ist in diesen Produkten nicht vorhanden. Die Handelspräparate von Thénards Blau (Kobaltultramarin) sind derartige Gemische von Kobaltaluminat und Aluminiumoxyd; bei ihrer Bereitung werden vielfach Zusätze von Phosphat, Arsenat usw. verwendet[917, 827e]).

Wendet man bei der Herstellung des Aluminates einen Überschuß von Kobaltoxyd an, so soll nach Hedvall[917]) ein grünes Kobaltaluminat von der Zusammensetzung 7 CoO · 5 Al_2O_3 entstehen, das erst bei wiederholtem Glühen mit Kaliumchlorid in die gewöhnliche blaue Verbindung übergeht. Rüger[1170b]) betrachtet das grüne Aluminat als feste Lösung von CoO in $CoAl_2O_4$. Natta und Passerini[1581]) erhielten dagegen mit Überschuß an CoO stets blaue Produkte, die dreiwertiges Kobalt enthielten und auf Grund der röntgenographischen Untersuchung wahrscheinlich als feste Lösungen der isomorphen Stoffe $CoAl_2O_4$ und $CoCo_2O_4$(= Co_3O_4) anzusehen sind.

Kobaltaluminat entsteht in gut ausgebildeten Oktaedern, wenn man ein Gemisch der äquivalenten Mengen CoO und Al_2O_3 mit Borsäure als Flußmittel sehr hoch und sehr lange erhitzt (Ebelmen[56]), Hedvall[917])).

Eigenschaften: Kobaltaluminat bildet eine blaue Masse oder kleine blaue Oktaeder. Nach den röntgenographischen Untersuchungen ist auch das pulverige Produkt stets kristallinisch. $CoAl_2O_4$ hat ein kubisches Gitter von Spinelltypus. Die Kantenlänge a des Elementarwürfels wurde von Holgersson[1406]) zu $a = 8{,}059 \pm 0{,}003$ Å, von Natta und Passerini[1580]) zu $a = 8{,}06$ Å bestimmt, Krause, Thiel[1827]) fanden $a = 8{,}101$ Å. Dieser Wert ist wahrscheinlich zu hoch (Beimengung von Co_3O_4). Weitere röntgenographische Strukturbestimmungen bei Barth, Posnjak[1915]).

Die *Dichte* beträgt nach Hedvall[917]) $D_{18^0} = 4{,}37$, aus den röntgenographischen Daten berechnet sich $D = 4{,}50$ (Natta, Passerini[1580])). Der *Schmelzpunkt* liegt nach Wartenberg, Reusch[1885]) bei 1960° C. Eine ältere schätzungsweise Bestimmung vgl. Rüger[1170b]).

Das *Absorptionsspektrum* wurde von Hill und Howell[1191]) aufgenommen (vgl. S. 198).

Das Aluminat ist nicht magnetisch (Elliot[129])).

In Wasser, sowie in den gewöhnlichen Säuren und Basen ist die Verbindung unlöslich, sie läßt sich durch Erhitzen mit einer Mischung von 8 Teilen H_2SO_4 und 3 Teilen Wasser im geschlossenen Rohr auf 210° aufschließen, ebenso durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat (Hedvall[917])).

Konstitution: Burgstaller[844]) (vgl. auch Stein[190])) betrachtete Thénards Blau als feste Lösung von CoO und Al_2O_3. Ebelmen[56]) zeigte aber bereits, daß es sich um eine Verbindung von Spinelltypus handelt, was durch die Analysen von Hedvall[917]) und die oben angeführten röntgenographischen Untersuchungen gegenwärtig vollkommen sichergestellt ist.

Anwendung: Thénards Blau diente vor der Entdeckung des künstlichen Ultramarins (1827) als Malerfarbe zum Ersatz des natürlichen Ultramarins. Zur Erhöhung der Schönheit der Farbe verwandte man Zusätze von Phosphat, Arsenat oder Arsenit (vgl. Hedvall[917]), Vanino[827e])). Heute wird es in der Kunstmalerei als Wasser-, Öl- und Porzellanfarbe sowie im Banknotendruck (vgl. z. B. Eibner[1182])) und zum analytischen Nachweis des Aluminiums ver-

Literatur S. 508.

wendet. Über die Anwendung in der Gummifabrikation vgl. Ditmar und Preusse[1582]).

System $CoO—Al_2O_3$: Wartenberg, Reusch[1885]) nahmen das Schmelzdiagramm in diesem System auf. Wie Fig. 96 zeigt, bilden die beiden Komponenten nur die vorstehend behandelte Verbindung $CoO \cdot Al_2O_3$, die bei 1960° C schmilzt. Der Schmelzpunkt des Eutektikums mit CoO liegt bei 1715°, der des Eutektikums mit Al_2O_3 bei 1910°.

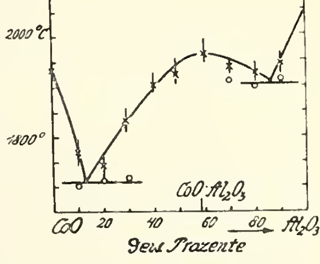


Fig. 96. Schmelzdiagramm im System $CoO—Al_2O_3$ nach Wartenberg, Reusch[1885]).

Magnesium-Kobaltaluminat, $(Mg,Co)O,Al_2O_3$ (Spinelle bleu), wird beim Zusammenschmelzen von 5 Teilen Al_2O_3, 2,4 T. MgO, 0,20 T. (oder weniger) CoO, 4,7 T. B_2O_3 und Ausziehen der Schmelze mit Salzsäure erhalten. Blaue reguläre Oktaeder, die Glas ritzen. Dichte = 3,542 (Ebelmen[63])).

Kobaltochromit, $CoCr_2O_4$, wird als grünes Pulver erhalten, indem man eine Lösung der äquimolekularen Mengen Kobaltsalz und Chromalaun mit Soda fällt und den Niederschlag glüht (Elliot[129]), Veil[1583])); ferner indem man das Gemisch der Nitrate (Natta, Passerini[1580])) oder Oxyde auf 900—1500° C erhitzt und die erhaltene Masse mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure auslaugt (Fischbeck, Einecke[1407])). (Vgl. ferner Gröger[845]).)

In oktaedrischen grünen Kristallen kann $CoCr_2O_4$ durch Erhitzen eines Gemisches von 1 CoO und 1 Cr_2O_3 mit Kaliumchlorid als Flußmittel auf 1100—1300° erhalten werden (Hedvall[944])).

Kobaltochromit kristallisiert regulär im Spinelltypus, Kantenlänge des Elementarwürfels a = 8,319 ± 0,003 Å (Holgersson[1406, 1873, 1914])), a = 8,31 Å; Dichte, pyknometrisch = 5,143, röntgenographisch = 5,26 (Natta, Passerini[1580]). Säuren, selbst kochende Salzsäure, greifen nur äußerst schwer an (Hedvall[944]), Fischbeck, Einecke[1407])). Über das Verhalten bei der kathodischen Polarisation vgl. Fischbeck, Einecke[1407]).

Veil[1583]) untersuchte die magnetischen Eigenschaften der Produkte, welche in der oben angegebenen Weise gewonnen waren. Die Suszeptibilität des Kobaltoxydes nimmt mit steigenden Zusätzen an Chromoxyd bis zu einem Maximum zu, das etwa bei der Zusammensetzung des Chromits (1 CoO : 1 Cr_2O_3) erreicht wird. Weiterer Zusatz an Cr_2O_3 setzt die Suszeptibilität wieder herab.

Kobaltoferrit, vgl. dieses Handbuch IV/3, 2, B 298.

Kobalto-ortho-titanat, Co_2TiO_4, wurde von Passerini[1701]) durch rasches Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol TiO_2 mit 2 Molen $Co(NO_3)_2$ auf 900° C als tiefgrünes Pulver, von Holgersson und Herrlin[1774]) durch Erhitzen eines Gemenges von 1 TiO_2 mit 2 CoO und der 3fachen Menge NaCl auf 1000° und Entfernen des Flußmittels als feines schwarzes Pulver erhalten (vgl. auch Pukall[928c])). Nach der röntgenographischen Untersuchung liegt ein Spinellgitter vor mit der Kantenlänge des Elementarwürfels a = 8,420 ± 0,005 Å (Passerini[1701])), a = 8,431 ± 0,004 Å (Holgersson, Herrlin[1774])). Dichte (berechnet) = 5,12[1701]), = 5,07[1774])). Das Pulver zeigt schwach magnetische Eigenschaften, es ist in verdünnter Salzsäure schwer, in konzentrierter Salzsäure leicht löslich[1774]).

Hedvall[944]) glaubte beim Erhitzen eines Gemenges von 2 CoO und 1 TiO_2 mit KCl als Flußmittel Kobaltometatitanat, $CoTiO_3$, erhalten zu haben, nach den neuen Untersuchungen dürfte es sich aber um das Orthotitanat handeln.

Literatur S. 508.

Kobalto-meta-titanat, $CoTiO_3$, wird nach Bourgeois[391]) durch Schmelzen von $CoCl_2$ mit TiO_2, nach Pukall[928c]) durch Erhitzen des Gemisches der berechneten Mengen $CoCO_3$ und TiO_2 auf 1230° erhalten. Nach Bourgeois dunkelviolette rhomboedrische Kristalle, nach Pukall dunkelgrün, mikrokristallin. Salzsäure ergeift das Salz auch in der Siedehitze schwer an.

Kobalto-ortho-stannat, Co_2SnO_4, entsteht beim Glühen eines Gemenges von 2 CoO und 1 SnO_2 mit KCl als Flußmittel in Form eines dunkel grünblauen, kristallinischen Pulvers (Hedvall[918, 968])). Die Reaktion zwischen den Komponenten setzt (unabhängig davon, ob Flußmittel zugegen ist oder nicht) bei raschem Erhitzen bei etwa 1000° ein; ein schon vorher erhitztes Gemenge reagiert erst bei etwa 1075° (Hedvall[918, 968])). Natta und Passerini[1581]) erhielten die Verbindung durch Fällen einer Lösung von 1 Mol $SnCl_4$ und 2 Mol $CoCl_2$ mitNaOH und Glühen des gewaschenen Niederschlages bei 900°.

Dunkel grünblaues Pulver, das nur zweiwertiges Kobalt enthält. Co_2SnO_4 hat Spinellstruktur, mit der Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 8{,}605 \pm 0{,}005$ Å (Natta, Passerini[1581])). Dichte, pyknometrisch, = 6,30 (Hedvall[918])), = 6,108[1581]), röntgenographisch = 6,307[1581]).

Das Absorptionsspektrum wurde von Hill und Howell aufgenommen, vgl. S. 198.

Verwendet man die Komponenten bei der Herstellung in anderen als den oben angeführten Mengenverhältnissen, so enthält das Produkt neben der Verbindung Co_2SnO_4 entweder freie CoO-Kristalle oder beigemengtes SnO_2, also keine Mischkristalle (Hedvall[918]), Natta, Passerini[1581])).

Das mit verschiedenen Zusätzen versehene Glühprodukt von CoO mit SnO_2 hat früher in der Farbentechnik als Bleu céleste, (Coelin, Coeruleum) eine Rolle gespielt (Näheres bei Hedvall[918]), vgl. auch Eibner[1182]), Rüger[1170b]), Natta, Passerini[1581]).

Kobalto-meta-stannat, $CoSnO_3 \cdot 6\,H_2O$, wurde von Ditte[274]) durch Zusatz von Kaliumstannat zu einer stark ammoniakalischen Kobaltsalzlösung in Form rosa gefärbter durchsichtiger Kristalle erhalten. Beim Glühen werden die Kristalle unter Wasserverlust grün und sind dann in kalten Säuren nicht mehr löslich. Wie Hedvall[918]), Natta und Passerini[1581]) feststellten, vollzieht sich beim Glühen eine Umwandlung in Orthostannat und SnO_2.

Beim Versetzen einer neutralen Kobaltsalzlösung mit Kaliummetastannat entsteht ein bläulich- oder rötlichweißer Niederschlag, der beim Trocknen rot, bei stärkerem Erhitzen schließlich schwarz wird (Berzelius[2c]), Hedvall[918])), und nun ebenfalls Orthostannat neben viel SnO_2 enthält (Hedvall[918])).

Kobaltniobat, $Co(NbO_3)_2$, wurde von Larsson[455]) durch Schmelzen des aus Kaliumniobatlösung mit $Co^{\cdot\cdot}$ gefällten Niederschlages mit Borsäure und Auskochen der Schmelze mit Wasser als dunkelblaues kristallinisches Pulver von der Dichte 5,56 erhalten.

Die Verbindung entsteht auch beim Glühen eines Gemenges von CoO und Nb_2O_5 auf 1100—1300° C (Hedvall[944])).

Kobalttantalat, $Co(TaO_3)_2$, entsteht beim Glühen eines Gemenges von 1 CoO und 1 Ta_2O_5 auf 1100—1300° C. Parallel auslöschende Nadeln mit starkem Pleochroismus blaugrün (‖ Längsachse) — violett (⊥ Längsachse) (Hedvall[944])).

Mischkristalle von Kobaltooxyd mit anderen Metalloxyden

Mischkristalle mit (kubischem) MgO, MnO, NiO: Mit diesen Metalloxyden bildet Kobaltooxyd lückenlose Reihen von Mischkristallen (Hedvall[945, 919]), Holgersson, Karlsson[1578]), Natta u. Mitarb.[1310, 1478, 1577, 1581]), v. Warten-

Literatur S. 508.

berg, Prophet[1942])), weil alle diese Oxyde dasselbe Kristallgitter besitzen und die Kationen sich in ihrer Größe um nicht mehr als 12% unterscheiden (Passerini[1861]), vgl. auch Schenck[1661])).

Mischkristalle der Hydroxyde (vgl. S. 314) bilden sich beim Fällen der gemischten Lösungen der Metallsalze mit Alkalilauge; die so gewonnenen Produkte erweisen sich nach dem Entwässern bei 100 oder 350° als kristallin, sie besitzen ein Gitter von NaCl-Typus.

Es gilt das Vegardsche Gesetz, wonach die linearen Dimensionen des Gitters sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen (Natta u. Mitarb. l. c., Holgersson, Karlsson[1578])).

Erhitzt man die Niederschläge an der Luft auf höhere Temperatur, so wird das Kobalt zunehmend dreiwertig und in gleichem Maße tritt an Stelle des NaCl-Gitters das Spinellgitter, die Mischkristalle gehen also in Verbindungen des Typus $MeCo_2O_4$ über. Wurden Kobalt und das zweite Metall im Molverhältnis 2:1 angewendet, so bilden sich die Spinelle rein. Bei etwa 800—1000° zerfallen sie aber wieder in Mischkristalle vom NaCl-Typus (vgl. S. 478). Beim Abkühlen an der Luft kann neuerliche Oxydation des Co^{II} zu Co^{III} stattfinden; um dies zu vermeiden, kühlt man in sauerstofffreier Atmosphäre [945, 1478, 1577]).

Die Reaktionsprodukte, welche beim Erhitzen der Hydroxydniederschläge oder auch beim scharfen Glühen der Oxydgemische erhalten werden, sind pulverförmig ohne erkennbare Mikrostruktur. Wohlausgebildete Oktaeder oder Würfeloktaeder der Mischkristalle mit MgO und NiO entstehen nach Hedvall[919, 945]), wenn man die gemischten Oxyde mit Kaliumchlorid als Flußmittel auf etwa 1100° erhitzt (vgl. auch Holgersson, Karlsson[1578])). Hofmann und Höschele[946]) erhielten auch schöne Mischkristalle mit MgO beim Schmelzen des wasserfreien Kobaltsulfats oder eines Gemenges von $CoSO_4$ und MgO mit trockenem Magnesiumchlorid auf 800°.

Die *Farbe* der Mischkristalle hängt hauptsächlich von dem Mengenverhältnis Metalloxyd: Kobaltoxyd ab. Bei den Mischkristallen mit MgO ändert sich die Farbe von fast farblos bei großem Überschuß an Magnesiumoxyd über hellrosa, grauviolett, rotviolett, dunkelrotviolett bis schwarzviolett bei einem Molverhältnis MgO:CoO = etwa 1:5—7 (Hedvall[919]), Holgersson, Karlsson[1578])). Absorptionsspektrum der roten Mischkristalle, des sog. Kobaltmagnesiumrotes, vgl. bei Hill, Howell[1191]), s. auch S. 198.

Bei den Mischkristallen mit MnO ist die Farbenfolge mit steigendem Kobaltgehalt von blaßgrün über bräunlichgrün, grünbraun bis zum reinen Rot des Kobaltoxyds (Hedvall[945])). Die NiO-Mischkristalle sind nach Hedvall[945]) bei Überschuß an NiO fast farblos und werden mit steigendem CoO-Gehalt hellgrün, dann bräunlichgrün, gelbbraun, rotbraun, schließlich rot, nach Holgersson und Karlsson sind die kobaltreichsten Mischkristalle schwarz.

Die spezifischen Volumina der Mischkristalle setzen sich additiv aus den spez. Vol. der Bestandteile zusammen (Hedvall[945])).

Die beim scharfen Glühen von Magnesiumverbindungen mit einem kleinen Zusatz an Kobaltnitrat auftretende Rosa- oder Rotfärbung dient zum analytischen Nachweis des Magnesiums (zuerst bei Berzelius[24]) erwähnt). Über Kobaltmagnesiumrot als Farbstoff zur Herstellung von Glasuren vgl. z. B. Eibner[1182]).

Nach Veil[1736]) deuten magnetische Messungen auf die Existenz einer chemischen Verbindung von der Zusammensetzung NiO · CoO, was aber den Befunden der oben genannten Autoren widerspricht.

Literatur S. 508.

Mischkristalle mit ZnO: Zum Unterschiede von den vorstehend genannten, regulär kristallisierenden Oxyden besitzt ZnO ein hexagonales Gitter. Bei Mischkristallbildung mit CoO wäre also Isodimorphie zu erwarten.

Rinman[1]) entdeckte zuerst, daß Kobaltverbindungen beim scharfen Glühen mit überschüssigen Zinksalzen eine gegen Atmosphärilien beständige grüne Masse geben, die seither unter dem Namen Rinmans Grün bekannt ist.

Zur Herstellung von Rinmans Grün glüht man zweckmäßig Gemenge der Oxyde, Karbonate, Nitrate oder Oxalate von Kobalt und Zink. Man kann auch gemischte Lösungen von Kobalt- und Zinksalzen zunächst mit Alkalilauge oder Alkalikarbonat fällen und die Niederschläge nach dem Trocknen glühen. Beim Glühen von Zinkkobalticyanid (S. 453) entsteht nach Benedetti-Pichler[1408]) ebenfalls Rinmans Grün.

Hedvall[916, 968]) (vgl. auch [859b])) machte über die Bildung von Rinmans Grün folgende Beobachtungen: CoO und ZnO beginnen im festen Zustande bei 790—800° C miteinander zu reagieren. Die Umsetzung erfolgt viel langsamer als die Bildung von Kobaltaluminat oder -stannat (vgl. S. 319, 322). Das Reaktionsprodukt ist gelbgrün und wird bei der Abkühlung grau bis schwarz. Bei Weißglut wird die Farbe rein grün und bleibt bei Abkühlung in CO_2-Atmosphäre unverändert. Kühlt man an der Luft, so wird die Oberfläche infolge Bildung von Co_3O_4 wieder schwarz. Das Glühprodukt bei 1100—1400° erscheint bei starker Vergrößerung kristallinisch. Die Lösungsfähigkeit von Zinkoxyd für Kobaltooxyd wächst mit steigender Temperatur bedeutend an. Schmilzt man Gemische von CoO und ZnO wiederholt mit Kaliumchlorid als Flußmittel, so erhält man das Rinmans Grün in sehr dünnen hexagonalen Tafeln, daneben treten rote CoO-Kristalle auf.

In Übereinstimmung mit älteren Autoren sah Hedvall[916]), in dessen Arbeit die ältere Literatur ausführlich verzeichnet ist, Rinmans Grün zunächst als feste Lösung von ZnO und CoO an, später[944]) hält er es aber für wahrscheinlicher, daß feste Lösungen von Kobaltzinkat in Zinkoxyd vorliegen (vgl. auch Witteveen, Farnau[1066])).

Einen besseren Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse gewähren die unter Zuhilfenahme der Röntgenspektrographie ausgeführten Untersuchungen von Natta und Passerini[1581]). Die Autoren stellten fest, daß die auf 800° (in Luft) erhitzten Produkte erhebliche Mengen Kobalt in dreiwertiger Form enthalten. Beträgt der Kobaltgehalt etwa 60% CoO, so ist das Kobalt nahezu vollständig dreiwertig und das schwarze Produkt zeigt das kubische Spinellgitter von $ZnCo_2O_4$ (S. 478). Bei kleinerem Kobaltgehalt entstehen dunkelgrün gefärbte Produkte, die nach der Röntgenanalyse Gemische von kubischem $ZnCo_2O_4$ mit hexagonalem ZnO sind. Bei 900—1000° dissoziiert $ZnCo_2O_4$, die bei höherer Temperatur hergestellten Produkte enthalten daher, wie auch schon Burgstaller[841]) und Hedvall[916]) festgestellt hatten, kein dreiwertiges Kobalt; dasselbe gilt natürlich für alle unter Luftausschluß erzeugten Stoffe.

Die Beschaffenheit dieser Präparate hängt wieder vom Kobaltgehalt ab. Bei weniger als 30% CoO besitzen sie malachitgrüne Farbe und bestehen aus hexagonalen festen Lösungen von CoO im Gitter von ZnO. Bei mehr als 70% CoO sind sie rosa gefärbt und bestehen aus kubischen Lösungen von ZnO im Gitter des CoO. Für eine feste grüne Lösung mit 28,9% CoO wurde die Seitenlänge der hexagonalen Elementarzelle zu 3,220 Å und die Höhe zu 5,18 Å festgestellt. Eine rosa feste Lösung mit 72,87% CoO ergab für die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle 4,225 Å. Produkte mit 30—70% CoO sind Gemische der beiden Kristallformen; es ist also eine beträchtliche Mischungslücke vorhanden. Die grüne

Literatur S. 508.

Farbe von Rinmans Grün kommt demnach nur den hexagonalen festen Lösungen zu. Anwesenheit von dreiwertigem Kobalt macht die grüne Farbe dunkler.

Die Dichte von Rinmans Grün beträgt 5,41—5,76 (Hedvall[916]). Absorptionsspektrum vgl. bei Hill, Howell[1191]), siehe auch S. 198. In Säuren ist der Körper löslich, Alkalilaugen und Cyankalium zersetzen (Hedvall[916]))

Rinmans Grün, das wegen seiner Beständigkeit gegen Atmosphärilien zunächst als Malerfarbe empfohlen wurde (vgl. bei Hedvall[916])), wird heute wegen des verhältnismäßig hohen Preises nur als Künstlerfarbe verwendet (vgl. z. B. Eibner[1182])), außerdem dient es zum analytischen Nachweis des Zinks. Über die Anwendung zum Mikronachweis dieses Metalles vgl. Benedetti-Pichler[1408]).

Mischkristalle mit anderen Metalloxyden sind bisher nicht aufgefunden worden.

Hedvall[944]) untersuchte Gemenge mit folgenden Oxyden in bezug auf die Fähigkeit zur Mischkristallbildung: Ag_2O, Cu_2O, CuO, BeO, CaO, SrO, BaO, CdO, PbO, Bi_2O_3, La_2O_3, ZrO_2, ThO_2, CeO_2. Die Gemische wurden mit KCl als Flußmittel auf 1100 oder 1300° C erhitzt. In keinem Falle wurde Bildung von Mischkristallen oder Verbindungen beobachtet. Auch röntgenographische Untersuchungen von Natta und Passerini[1577, 1584]) an den Systemen CoO—CaO und CoO—CdO, ergaben das Fehlen von Verbindungen oder festen Lösungen.

v. Wartenberg, Gurr[1773]) und Prophet[1942]) nahmen das Schmelzdiagramm im System CoO—ZrO_2 auf. Es besteht bei 1850° ein einfaches Eutektikum, Verbindungen oder Mischkristalle treten nicht auf.

Das Ausbleiben der Mischkristallbildung hängt teils mit der Verschiedenheit der Gittertypen, teils (bei gleichem Gittertypus) mit der Verschiedenheit der Gitterkonstanten der Metalloxyde zusammen (vgl. Schenck[1661, 1539]), Passerini[1861])).

Über die Färbungen der Glühprodukte der Gemische von CoO mit den Oxyden der seltenen Erden vgl. Burgstaller[844]).

Kobaltsulfide s. S. 569.
Kobaltselenide s. S. 576.
Kobalttelluride s. S. 577.
Kobaltnitride s. S. 558.
Kobaltphosphide s. S. 560.
Kobaltarsenide s. S. 561.
Kobaltantimonide s. S. 565.
Kobaltbismutide s. S. 568.
Kobaltboride s. S. 548.
Kobaltcarbide s. S. 549.
Kobaltsilicide s. S. 555.

Kobalt(2)-chlorat, $Co(ClO_3)_2$, existiert als 6-, 4- und 2-Hydrat. Die wasserfreie Verbindung ist nicht bekannt. Eine Lösung des Salzes wird durch Umsetzung von $CoSO_4$- mit $Ba(ClO_3)_2$-Lösungen hergestellt.

$Co(ClO_3) \cdot 6\,H_2O$, wird durch Eindunsten der Lösung über H_2SO_4 (Wächter[42a])) unterhalb 18° erhalten. Bei höherer Temperatur entsteht das 4-Hydrat (Meusser[573]), vgl. unten).

Würfeloktaeder (Wächter), dunkelrote Kristalle von rhombischen Umrissen, äußerst zerfließlich, in Wasser und Alkohol leicht löslich (Meusser).

Literatur S. 508.

Dichte = 1,92 (Carlson[788])). Schmilzt inkongruent bei 18,5° unter Abscheidung von

$Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, dunkelrote Kristalle, die sich bei etwa 61° unter teilweiser Zersetzung in Cl_2, O_2 und Kobaltperoxyd in 2-Hydrat umwandeln (Meusser[573])).

$Co(ClO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ entsteht in reinem Zustande beim anhaltenden Trocknen der höheren Hydrate über P_2O_5. Hellrot (Meusser[573])).

Löslichkeit der $Co(ClO_3)_2$-Hydrate.

Die Löslichkeitsgleichgewichte wurden von Meusser[573]) untersucht (Tab. 126).

Tabelle 126

Löslichkeiten im System $Co(ClO_3)_2$—H_2O[573])

Temp. °C	g $Co(ClO_3)_2$ wasserfrei, in 100 g Lösung	Mole $Co(ClO_3)_2$ auf 100 Mole H_2O	Bodenkörper
—22	37,40	4,76	Eis
—12	29,97	3,41	Eis
—21	53,30	9,08	$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
—19	53,61	9,20	$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
0	57,45	10,75	$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
10,5	61,83	12,90	$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
18	64,19	14,28	6 Hydrat + 4 Hydrat
21	64,39	14,51	$Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
35	67,09	16,10	$Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
47	69,66	18,29	$Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
61	76,12	25,39	$Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$

Die Löslichkeitskurve ist in Fig. 97 wiedergegeben. Man sieht, daß der Umwandlungspunkt des 6-Hydrates in das 4-Hydrat bei etwa 18° liegt. Die gesättigten Lösungen des Kobaltchlorates zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur allmählich, doch ist die Zersetzung so gering, daß die Löslichkeitsbestimmungen hierdurch nicht beeinflußt werden.

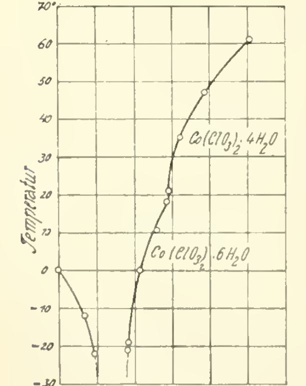


Fig. 97. System $Co(ClO_3)_2$—H_2O nach Meusser[573]).

Kobaltchloratlösung:

Tabelle 127

Dichten s und Äquivalent-Leitfähigkeiten Λ bei 18° C nach Heydweiller[1049])

g-Äquiv. $Co(ClO_3)_2$ im Liter	$s^{18}/_{18°}$	Λ
0,5	1,04375	61,8
1	1,0868	54,3
2	1,1717	43,74
3	1,2551	35,15
4	1,3371	27,91
5	1,4183	21,60

Dichte der gesättigten Lösung bei 18° $s^{18}/_{4°}$ = 1,861 (Meusser[573])).

Literatur S. 508.

Tabelle 128

Lichtbrechungsvermögen bei 18° nach Limann[1074]) (vgl. auch Heydweiller[1211])
(n = Brechungsexponent der Lösung, n_0 = Brechungsexponent des Wassers, m = Mole Salz im Liter Lösung)

m	$\delta = 10^5 (n-n_0)$ für die Linien			
	H_α	D	H_β	H_γ
0,5	727	733	744	751
1	1435	1444	1460	1479
2	2793	2811	2845	2880
4	5389	5424	—	—
5	6630	6673	—	—

Molekularrefraktion nach Lorenz-Lorentz $R_D = 26,81$, Dispersion $\delta_{D\alpha} = (\delta_{nD} - \delta_{n\alpha})/m = 9,2$; $\delta_{\gamma D} = (\delta_{n\gamma} - \delta_{nD})/m = 35,0$.

Tabelle 129

Brechungsexponenten n und Verdetsche Konstanten der magnetischen Drehung des polarisierten Lichtes ω bei 20° nach Roberts[1212])

(λ = Wellenlänge in μ, q = g Wasser in 1 cm^3 Lösung, s = spez. Gewicht der Lösung, demnach (s—q) = g $Co(ClO_3)_2/cm^3$ Lösung

q = 0,875	λ = 0,5780	0,4046	0,3714	0,3664	0,3592	0,3342
s = 1,355	n = 1,3911	1,4010	1,4044	1,4051	1,4060	1,4095
	ω = 0,0143	0,0231	0,0295	0,0307	0,0325	0,0391
q = 0,978	λ = 0,5780	0,4046	0,3800	0,3664	0,3500	0,3342
s = 1,070	n = 1,3446	1,3541	1,3596	1,3588	1,3612	1,3640
	ω = 0,0140	0,0288	0,0336	0,0368	0,0410	0,0462

Vgl. hierzu „Magnetische Drehung", S. 201.

Kobalt(2)-perchlorat, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (nach Goldblum und Terlikowski[846]) $Co(ClO_4)_2 \cdot 5\,H_2O$), kristallisiert aus den Lösungen von Kobaltkarbonat in Perchlorsäure nach weitgehender Konzentration [789, 1409, 1832]).

Rote lange 4seitige (?) Säulen, die nach Sabot[820]) (auch [846])) dem hexagonalen System angehören und einen Polychroismus von schwach rosa—gelblich—tief rosa aufweisen. D = 2,075*) (Carlson[788])). Das Salz ist äußerst hygroskopisch und nimmt innerhalb 24 Stunden soviel Wasser auf, als zu seiner Lösung erforderlich ist. Über Schwefelsäure wird kein Wasser abgespalten (Salvadori[789]), Weinland u. a.[1409])); nach Goldblum und Terlikowski[846]) enthält es nach dem Trocknen über H_2SO_4 5 Mole Wasser und schmilzt bei 143° C. Nach Salvadori geht es zwischen 153 und 180° unter Violettfärbung in eine wasserärmeres, sehr hygroskopisches Pulver über, Chaney, Mann[1832]) kamen beim Entwässern im Vakuumofen zum Dihydrat. Durch Stoß oder rasches Erhitzen kann das Salz zur Explosion gebracht werden. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es bei höherer Temperatur in Kobaltoxyd, O_2, HCl und Cl_2 (Salvadori[789])).

Goldblum und Terlikowski[846]) bestimmten die Löslichkeitskurve von Kobaltoperchlorat. Die Resultate sind in Tab. 130 wiedergegeben:

---

*) Von Carlson[788]) als 7-Hydrat bezeichnet.

Literatur S. 508.

Tabelle 130
Löslichkeit von $Co(ClO_4)_2$-Hydraten

Temp. ° C	Spez. Gew. der gesättigten Lösung	g $Co(ClO_4)_2$ in 100 g Wasser	g $Co(ClO_4)_2$ in 100 g Lösung
— 30,7	—	83,14	45,39
— 21,3	—	90,57	47,50
0	1,5639	100,13	50,03
7,5	1,5658	101,92	50,48
18	1,5670	103,80	51,02
26	1,5811	113,45	53,15
45	1,5878	115,10	53,52

Bei tiefen Temperaturen bildet das 9-Hydrat den Bodenkörper. Der kryohydratische Punkt, bei welchem Eis und das 9-Hydrat im Gleichgewicht stehen, liegt bei — 62,20°. Die Umwandlung des 9-Hydrates in das 5 (6)-Hydrat erfolgt zwischen — 21,3 und 0° bei etwa — 13°. Die Werte zwischen 0 und 18° und 26 bis 45° liegen auf zwei verschiedenen Kurven; diese Tatsache bedarf noch der Aufklärung (vgl. auch Kremann[1150])).

Über die Leitfähigkeit organischer Lösungen von Kobaltoperchlorat vgl. Chaney, Mann[1832]).

Kobalt(2)-bromat, $Co(BrO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, wurde von Rammelsberg[40]) durch Umsetzung von $CoSO_4$ mit $Ba(BrO_3)_2$ und Eindunsten des Filtrates über H_2SO_4 in Form von hyazinthroten, regelmäßigen Oktaedern gewonnen, die isomorph mit den Bromaten von Ni, Zn und Mg sind. Die Kristalle zerfallen beim Erhitzen in Kobaltoxyd, Brom und Sauerstoff. Sie lösen sich in 2,2 Teilen kaltem Wasser. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Kobaltihydroxyd und Entweichen von Brom.

Kobalt(2)-jodat, $Co(JO_3)_2$, ist in wasserfreier Form bekannt; außerdem sind mehrere Hydrate beschrieben, von denen nach den Löslichkeitsbestimmungen im System $Co(JO_3)_2$—H_2O (S. 329) allerdings nur 4- und 2-Hydrat sichergestellt erscheinen.

$Co(JO_3)_2$, wasserfrei, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Kobaltnitrat und Alkalijodat mit starker Salpetersäure auf 80—90° (Ditte[353]), Meusser[556])), ferner durch Erhitzen der Lösung von $Co(NO_3)_2$ und Alkalijodat im Einschlußrohr auf 120°, durch Erhitzen der Hydrate von Kobaltjodat auf 165°, durch Erhitzen des 4-Hydrates mit 40%iger Salpetersäure, schließlich durch Vermischen der höchst konzentrierten Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und HJO_3 bei gewöhnlicher Temperatur. In diesem Falle bildet sich zunächst ein hellrosa gefärbter hydratischer Niederschlag, der beim Reiben mit dem Glasstab in das wasserfreie Produkt übergeht (Meusser[556])). Über den Existenzbereich im System $Co(JO_3)_2$—H_2O vgl. S. 329.

Blaue (Ditte), blauviolette (Meusser), mikroskopisch feine Nadeln, die sich beim Erhitzen dunkelblau färben, beim Erkalten wieder heller erscheinen. Etwas unter 200° zersetzen sie sich unter Abgabe von Jod und Sauerstoff (vgl. auch Rammelsberg[33])).

$Co(JO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ kristallisiert nach Meusser[556]) aus Kobaltjodatlösungen oder Lösungsgemischen von $Co(NO_3)_2$ + $NaJO_3$ oder HJO_3 bei 0—20° (vgl. auch Ditte[353])). Rote, glänzende Kristalle mit gekrümmten Flächen (Ditte), rote, aus 6seitigen Tafeln bestehende Krusten (Meusser). Über den Existenzbereich neben Lösung vgl. unten.

Literatur S. 508.

$Co(JO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ wird nach Meusser[556]) erhalten, wenn man die Lösung der äquivalenten Mengen $Co(NO_3)_2$ und Jodsäure oder Alkalijodat bei 30° kristallisieren läßt. In unreiner Form (gemischt mit wasserfreiem Salz) hatte bereits Rammelsberg[33]) das Salz dargestellt (vgl. auch Clarke[230])).

Blaue (Ditte[353])) oder mattlila gefärbte Kristalle (Meusser[556])). Löslichkeit in Wasser vgl. unten, ältere Angaben bei Rammelsberg[33]).

Außer den vorgenannten Hydraten sind in der Literatur noch 6-Hydrat ($d_{16^0} = 3.64$) (Clarke, Fullerton[230])), 5- und 3-Hydrat (Ditte[353])) beschrieben, die aber Meusser[556]) nicht erhalten konnte.

Tabelle 131

Lösungsgleichgewichte im System $Co(JO_3)_2$—H_2O nach Meusser[556]):

Temp. °C	g $Co(JO_3)_2$ in 100 g Lösung	Mole $Co(JO_3)_2$ in 100 Molen Wasser	Bodenkörper
0	0,54	0,028	
18	0,83	0,038	
30	1,03	0,046	$Co(JO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ (metastabil)
50	1,46	0,065	
60	1,86	0,084	
65	2,17	0,098	
0	0,32	0,014	
18	0,45	0,020	$Co(JO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ (stabil)
30	0,52	0,023	
50	0,67	0,030	
75	0,84	0,038	$Co(JO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ (metastabil)
100	1,02	0,045	
18	1,03	0,046	
30	0,89	0,040	$Co(JO_3)_2$ (metastabil)
50	0,85	0,036	
75	0,75	0,033	$Co(JO_3)_2$ (stabil)
100	0,69	0,031	

Die Einstellung der Gleichgewichte erfordert besonders bei niedriger Temperatur sehr lange Zeit. Die Löslichkeit der Hydrate nimmt, wie ersichtlich, mit der Temperatur zu, die des wasserfreien Salzes ab. Die Umwandlung der einzelnen Verbindungen ineinander vollzieht sich sehr langsam, die Umwandlung des 4-Hydrates in das 2-Hydrat erfordert z. B. bei 18° mehrere Wochen, bei 30° einige Tage. Die Löslichkeiten konnten demnach bis weit in das metastabile Gebiet verfolgt werden.

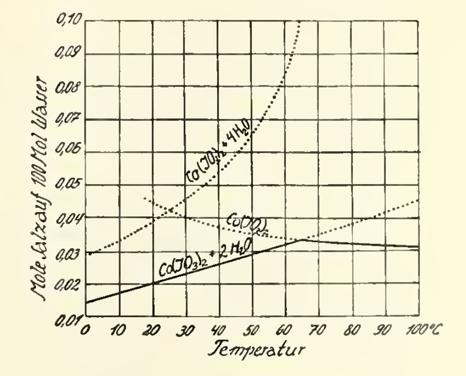


Fig. 98. System $Co(JO_3)_2$—H_2O nach Meusser[556]).

Die graphische Darstellung in Fig. 98 zeigt, daß das 4-Hydrat im untersuchten Bereiche von 0° aufwärts instabil ist. Bei etwa 25° schneidet seine Löslichkeitskurve den ebenfalls metastabilen Teil der Kurve des wasserfreien Salzes. Die Löslichkeitslinie dieser Verbindung wird bei etwa 65° von der Kurve des 2-Hydrates

Literatur S. 508.

geschnitten. Dieses ist zwischen 0 und 65° stabil, oberhalb 65° bildet das wasserfreie Salz den beständigen Bodenkörper. Beim raschen Abkühlen einer bei 65° gesättigten Lösung von Kobaltjodat auf 0° kristallisiert das 4-Hydrat, kühlt man langsam, so tritt das 2-Hydrat auf. Schüttelt man wasserfreies Jodat bei 0° mit Wasser, so vollzieht sich sehr langsam die Umwandlung in Hydrat. Doch bildet sich zunächst nicht das unter diesen Umständen stabile 2-Hydrat, sondern das 4-Hydrat.

Kobaltperjodat ist nicht sicher bekannt. Nach Lautsch[165]) soll aus Lösungen von $CoSO_4$ und Natriumperjodat ein Salz von der Zusammensetzung $7 CoO \cdot 2 J_2O_7 \cdot 18 H_2O$ als gelblichgrünes Pulver entstehen, Rammelsberg[172]) erhielt aber an Stelle dieser Verbindung ein Gemisch von $Co(JO_3)_2$ und Kobaltoxyd.

Kobaltcyanat, $Co(CNO)_2$, ist nicht bekannt.

Kalium-Kobaltcyanat, $K_2Co(CNO)_4$, wurde von Blomstrand[188]) und von Ripan[1446]) durch doppelte Umsetzung von KCNO mit $Co(NO_3)_2$ dargestellt.

Große dunkel lasurblaue, quadratische Kristalle, gewöhnlich tafelförmig, seltener spitze Pyramiden. Das Salz läßt sich unzersetzt aus warmem Wasser umkristallisieren (Blomstrand).

Die mit Kaliumcyanat versetzte essigsaure Lösung eines Kobaltsalzes färbt sich (besonders auf Zusatz von Aceton) tief blau. Ripan[1446]), sowie Dorrington und Ward[1522]) empfehlen dieses Verhalten zum empfindlichen analytischen Nachweis von Kobalt neben Nickel und Eisen an Stelle der Rhodanreaktion (S. 302). Nach Kolthoff[1644]) ist aber die durch Mineralsäuren weniger beeinflußte und empfindlichere Rhodanreaktion vorzuziehen. Über die Anwendbarkeit der Kobaltreaktion zum Cyanat-Nachweis vgl. u. a. Linhard, Stephan[1869]).

Kobalt(2)-sulfit, $CoSO_3 \cdot 5 H_2O$. Bei Einwirkung von SO_2 auf eine Suspension von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ in Wasser entsteht eine tiefrote Lösung, aus der nach zureichender Konzentration unter Luftausschluß bei längerem Stehen oder bei Alkoholzusatz das 5-Hydrat (rotbraun) sich abscheidet (Muspratt[36]), Röhrig[317]), Rammelsberg[49])). Dampft man die Lösung ein, so erhält man kleine pfirsichblütrote, sehr wenig lösliche Kristalle des Trihydrates $CoSO_3 \cdot 3 H_2O$[49]).

Jantsch und Abresch[1585]) erhielten $CoSO_3 \cdot 5 H_2O$ als rotbraunen flockigen, in Wasser schwer, in schwefliger Säure leicht löslichen Niederschlag bei der Umsetzung der Hexanitrokobaltisalze quaternärer Ammoniumbasen mit Sulfiten derselben Basen.

Basische Kobaltosulfite von den Zusammensetzungen $Co(OH)_2 \cdot 5 CoSO_3 \cdot 10 H_2O$, $Co(OH)_2 \cdot 10 CoSO_3 \cdot 15 H_2O$, rosenrote Niederschläge, wurden von Seubert und Elten[405]) durch Umsetzung von $CoCl_2$- mit Na_2SO_3-Lösungen hergestellt. Weitere Angaben über basische Sulfite bei Rammelsberg[49]), Röhrig[317]). Es ist fraglich, ob diese Stoffe einheitlich sind.

Doppelsalze von Kobaltsulfit:

Natrium-Kobaltosulfit, $Na_2Co(SO_3)_2$ und Kalium-Kobaltosulfit, $K_2Co(SO_3)_2$, wurden von Schultze[144]) beim Erhitzen von Kobaltsalz mit Alkalisulfit-Lösung oder Kobalthydroxyd mit Alkalibisulfit-Lösung erhalten. Nach Hahn und Meier[1106, 1320]) fallen die Salze beim Versetzen einer Kobaltsalzlösung (1 Mol) mit Alkaliazetat (2 Mol), etwas Alkohol, sehr wenig Essigsäure und überschüssigem Alkalisulfit (3 Mol) bei gelindem Erwärmen aus.

Das Kaliumsalz ist blaßrot, feinkristallinisch, das Natriumsalz dunkler rot, nicht kristallinisch. Beide sind in Wasser praktisch unlöslich, in Salzsäure leicht

Literatur S. 508.

löslich, durch Alkalilauge werden sie unter Abscheidung von $Co(OH)_2$ zersetzt. An der Luft verändern sich die Salze selbst in trockenem Zustande sehr bald unter Schwarzfärbung.

Man erhält sie in grobkristalliner, luftbeständiger Form, wenn man 1 Mol Kobaltsalzlösung mit 8 Molen Bisulfitlösung versetzt und die schweflige Säure allmählich verkocht (Hahn, Meier[1106]).

Ammonium-Kobaltosulfit, $(NH_4)_2Co(SO_3)_2 \cdot 1H_2O$, wurde von Berglund[205]) durch Übersättigen von Kobaltsalzlösung mit Ammoniumsulfit, von Hahn und Meier[1106, 1320]) analog den vorgenannten Salzen erhalten. Pfirsichblütroter, kristallinischer Niederschlag, der an der Luft unter Oxydation rasch gelbbraun wird. In Wasser schwer löslich.

Der Niederschlag wird grobkörnig und luftbeständiger erhalten, wenn man Kobaltsalzlösung mit reichlich schwefliger Säure versetzt, zum Sieden erhitzt und starken Überschuß heißer Ammoniumsulfitlösung zugibt (Hahn, Meier[1106])).

$(NH_4)_2SO_3 \cdot 2\,CoSO_3 \cdot 11\,H_2O$, Darstellung nicht näher angegeben; gelbes Salz (Berglund[205])).

Thallium-Kobaltosulfit, $Tl_2Co(SO_3)_2$, wurde von Canneri[1151]) durch Einleiten von SO_2 in eine wäßrige Suspension von $Co(OH)_2$ bis zur Lösung und Zugabe einer konzentrierten Lösung von Tl_2CO_3 dargestellt. Rosenroter, kristallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Hydrazinium-Kobaltosulfite: $(N_2H_5)_2Co(SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ bildet sich, wenn man die Aufschlämmung von $CoSO_3 \cdot 2\,N_2H_4 \cdot H_2O$ (S. 424) in Wasser mit SO_2 behandelt, bis gerade eine klare Lösung entsteht und darauf mit Alkohol fällt. Sehr schwach rötliche Kristalle; in Wasser sehr leicht zu einer, selbst beim Kochen beständigen Lösung löslich. Auch in Ammoniak löslich (Rây, Goswami[1482])).

$(N_2H_5)HCo(SO_3)_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$ entsteht wie die vorige Verbindung, jedoch bei vollständiger Sättigung der Lösung mit SO_2 oder beim wiederholten Eindampfen von $CoSO_3 \cdot 2\,N_2H_4 \cdot H_2O$ mit schwefliger Säure zur Trockne. Rotes, kristallines Salz, das gegen Lakmus sauer reagiert und sich an der Luft allmählich zersetzt. In Wasser zu einer kochbeständigen Lösung löslich, in schwefliger Säure merklich löslich, ebenso in Ammoniak (Rây, Goswami[1482])).

Stickoxyd-schwefligsaures Kobalt ist von Gehlen[1881]) in Form des Kaliumdoppelsalzes $K_4Co(SO_4 \cdot N_2O)_3 \cdot 2\,H_2O$ $(= 2\,K_2SO_3 \cdot CoSO_3 \cdot NO \cdot 2\,H_2O)$ durch Umsetzung von Stickoxyd-schwefligsaurem Kalium*) mit $CoSO_4$ in wäßriger Lösung hergestellt worden. Das ausfallende Doppelsalz muß möglichst rasch abgesaugt werden, um Zersetzung zu vermeiden.

Rotlila, feine, bündelartig angeordnete Kristallnadeln, die im Exsikkator über KOH mehrere Wochen unverändert haltbar sind. An der Luft erfolgt die Zersetzung rascher. Beim Erhitzen an der Luft beginnt sich das Salz bei 111°, beim Erhitzen im CO_2-Strom bei 100° zu zersetzen. Als Zersetzungsprodukte treten auf: H_2O, N_2O, NO, SO_2, K_2SO_4, $CoSO_4$, in geringer Menge auch $CoSO_3$ und schließlich je nach der Erhitzungstemperatur mehr oder weniger Kobaltoxyd.

Die wäßrige Lösung des Salzes ist noch bei einer Konzentration von 0,2 g Salz in 400 cm^3 Wasser deutlich rot gefärbt, während eine gleich starke $CoSO_4$-Lösung fast farblos erscheint. Dies deutet darauf hin, daß das Kobalt in dem stickoxydschwefligsauren Salz komplex gebunden ist. Die wäßrige Lösung des Salzes ist unbeständig und zersetzt sich in der Kälte lansagm, in der Wärme rasch, auf Zusatz verdünnter Mineralsäure augenblicklich, unter Bildung von $CoSO_4$ und N_2O.

*) $K_2SO_4 \cdot N_2O$; wegen der Formulierung s. [1881]) und ds. Hdb. III, 3, S. 199.

Kobalt(2)-thiosulfat, $CoS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$, entsteht durch Umsetzung von $CoSO_4$ mit SrS_2O_3 oder BaS_2O_3 und Eindunsten des Filtrates bei etwa 30°. Die Lösung scheidet zuerst etwas CoS ab und wird dann tief blau.

Dunkelrote kristalline Masse (Rammelsberg[41]), kleine rote trikline Prismen, $a:b:c = 0{,}8881:1:0{,}7360$, $\alpha = 91°52'$, $\beta = 92°2'$, $\gamma = 83°28'$ (Fock, Klüss[333]). Die Kristalle verwittern an der Luft[333]), sie gehen unter 100° in eine halbflüssige Masse über und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen unter Abgabe von H_2O, SO_2, S und Hinterlassung von CoS[41]), vgl. auch Calzolari[881]).

Ein Kobaltothiosulfat von durchaus abweichenden Eigenschaften soll nach Deines, Christoph[1973]) beim Eindampfen einer Lösung von Kobalttrithionat unter Zusatz von $CoCO_3$ im Vakuum, Extraktion des Rückstandes mit Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung zur Trocken entstehen (vgl. S. 333). Rosafarbener, in vollkommen trockenem Zustande beständiger Körper. Durch Spuren von Feuchtigkeit tritt Zersetzung unter Abgabe von SO_2 und Bildung von Sulfat ein. In Wasser, Alkohol, Aceton, Acetophenon und verschiedenen Estern leicht löslich, in flüssigem SO_2 unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt alle für Trithionat zu erwartenden Reaktionen. Jodlösung wird direkt nicht entfärbt, wohl aber nach Übersättigung mit Alkalilauge und Ansäuern. Abweichend von Trithionat besitzt die Verbindung das Molverhältnis Co : S = 1 : 2 und eine dem Thiosulfat entsprechende Oxydationsstufe. Deshalb wird sie von Deines und Christoph als Salz einer bisher unbekannten, isomeren Thioschwefelsäure angesehen.

Natrium-Kobaltothiosulfat, $3\,Na_2S_2O_3 \cdot CoS_2O_3 \cdot 15\,H_2O$, entsteht beim Fällen einer Lösung von $CoCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ mit Alkohol. Ölige Flüssigkeit, die beim Stehen im Exsikkator in eine gummiartige blaue Masse übergeht (Vortmann, Padberg[334]). Über die Anwendung der Reaktion zum Co-Nachweis vgl. S. 187.

Jochum[289]) erhielt durch Überschichten der öligen Flüssigkeit mit Alkohol dunkelblaue, quadratische Kristalle von der Formel $5\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,CoS_2O_3 \cdot 25\,H_2O$. Vortmann und Padberg konnten diese Verbindung aber nicht darstellen.

Ammonium-Kobaltothiosulfat, $(NH_4)_6Co_2(S_2O_3)_5 \cdot 6\,H_2O$, aus dem Lösungsgemisch der Komponenten. Grünlichblaue Prismen; die hellrosa Lösung zeigt die $Co^{\cdot\cdot}$-Reaktionen (Rosenheim, Davidsohn[609b])). Über Nitroso-thiosulfate vgl. S. 401.

Kobaltodithionat, CoS_2O_6 (nach Heeren[12]) mit $6\,H_2O$, nach Topsøe[198]) mit $8\,H_2O$ kristallisierend) wird durch Umsetzung von $CoSO_4$ mit BaS_2O_6 und Eindunsten des Filtrates bei Raumtemperatur oder in gelinder Wärme erhalten (Heeren[12]), Topsøe[198]), Klüss[318]), vgl. auch Calzolari[881])). Eine Lösung von CoS_2O_6 entsteht auch beim Lösen von $Co(OH)_3$ in wäßriger schwefliger Säure aus dem zunächst gebildeten, bräunlich gefärbten $Co_2(SO_3)_3$ (vgl. S. 480) nach der Gleichung: $Co_2(SO_3)_3 = CoSO_3 + CoS_2O_6$ (Meyer[564a])).

Kobaltdithionat bildet rosenrote, säulen-, oder tafelförmige Kristalle des triklinen Systems; $a:b:c = 0{,}8682:1:0{,}9748$, $\alpha = 94°48'$, $\beta = 108°14'$, $\gamma = 106°4'$, Dichte = 1,8155 (Topsoe[198])). An feuchter, kalter Luft ist das Salz beständig, an trockener oder warmer Luft verwittert es rasch (Topsoe[198]), Klüss[318])). Über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ geht es unter Verlust von $2\,H_2O$ in das Hexahydrat über (Topsoe[198])), das nach Klüss[318]) auch aus der Lösung des 8-Hydrates in warmem Alkohol kristallisiert.

Ammonium-Kobaltodithionat, $9\,(NH_4)_2S_2O_6 \cdot 2\,CoS_2O_6 \cdot 16{,}5\,H_2O$, aus den Lösungen der Komponenten in monoklinen rötlichen Kristallen, $a:b:c = 2{,}0594:1:1{,}2045$; $\beta = 89°6'$ (Klüss[318])).

Literatur S. 508.

Kobaltopolythionate werden nach Deines, Christoph[1973]) durch Umsetzung von Kaliumpolythionat mit $Co(ClO_4)_2$ in eiskalter wäßriger Lösung erhalten:

$$K_2S_nO_6 + Co(ClO_4)_2 = 2\,KClO_4 + CoS_nO_6.$$

Die von $KClO_4$ abfiltrierte Lösung wird im Vakuum bei 27° eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert, die Lösung neuerlich eingedampft und das zurückbleibende Polythionat mit Äther von den letzten Spuren Wasser befreit.

Die Kobaltopolythionate sind ebenso wie die Polythionate anderer schwerer Metalle nur in absolut trockenem Zustande beständig; an der Luft zerfließen sie, in Wasser, Alkohol, Aceton, Acetophenon, verschiedenen Estern lösen sie sich leicht, in Äther, Benzol, flüssigem SO_2 sind sie unlöslich. Sie enthalten Kristallwasser, dessen Menge aber nicht sicher festgestellt ist.

$CoS_5O_6 \cdot (6\,H_2O?)$, feines rosafarbenes Pulver, dessen Lösung die normalen Pentathionatreaktionen — gelbe Fällung mit $HgNO_3$, S- (und $Co(OH)_2$-)Abscheidung mit NaOH usw. — gibt.

$CoS_4O_6 \cdot aq$, feines rosarotes Pulver, scheidet in Lösung mit $HgNO_3$ einen gelben Niederschlag ab, mit NaOH fällt nur $Co(OH)_2$, aber kein Schwefel.

CoS_3O_6 ist nur in wäßriger Lösung zu erhalten, die bei Raumtemperatur einige Zeit beständig ist. Beim Eindampfen zersetzt sich die Lösung entsprechend der Gleichung: $CoS_3O_6 + H_2O = CoS_2O_3 + H_2SO_4$. Der Zerfall wird nach Deines und Christoph durch Zusatz von $CoCO_3$ vervollständigt. Über die besonderen Eigenschaften des entstehenden Kobaltthiosulfates vgl. S. 332.

Kobalt(2)-sulfat, Kobaltosulfat

und seine Mischsalze

Übersicht: Wasserfreies $CoSO_4$, S. 333; System Co—S—O, S. 336; Hydrate von $CoSO_4$, S. 337; System $CoSO_4$—H_2O, S. 340; Lösungen von $CoSO_4$, S. 342; Verbb. von $CoSO_4$ mit organischen Stoffen, S. 346; Doppelsalze von $CoSO_4$, S. 346.

Wasserfreies Kobaltosulfat, $CoSO_4$.

Darstellung: CoO, $CoCO_3$ und einige andere Kobaltsalze liefern beim Schmelzen mit NH_4HSO_4 Kobaltsulfat; als Zwischenprodukt bildet sich Ammonium-Kobaltsulfat (S. 356) (Lachaud, Lepierre[388])).

Die Kobaltsulfathydrate gehen beim Erhitzen im trockenen Luftstrom auf 260—280° in Anhydrid über (Clark, Quick, Harkins[1036]), Moles, Crespi[1410]), Hofmann, Wanjukow[847])). Ohne Anwendung eines Gasstromes muß man stärker erhitzen (nach Friedrich[790]) wird Kobaltsulfat erst bei 420° wasserfrei, vgl. auch S. 342), es besteht dann die Gefahr, daß sich ein Teil des Kobaltsulfates weiter zersetzt (vgl. S. 336). Um dies zu vermeiden, ist es nach Klobb[392]) zweckmäßig, unter Zusatz von etwas Ammonsulfat zu erhitzen. Dabei entstehen gut ausgebildete Mikrokristalle, ebenso, wenn ein Kobaltsalz mit der 5—6fachen Menge NH_4HSO_4 geschmolzen wird (Lachaud, Lepierre[388])).

Sehr leicht und rein läßt sich wasserfreies Sulfat durch Abrauchen der Hydrate mit konzentrierter Schwefelsäure gewinnen (Étard[237]), Ephraim[1313])). Es kann auch aus konzentrierter Schwefelsäure umkristallisiert werden (Birk, Biltz[1263])).

Literatur S. 508.

Thermochemische Daten des Kobaltosulfates und seiner Hydrate

Tabelle 132

Bildungswärme:

$[Co] + H_2SO_4 \cdot aq = CoSO_4 \cdot aq + (H_2) + 19{,}71$ kcal (Thomsen[224])
$[Co] + \frac{1}{2}(O_2) + H_2SO_4 \cdot aq = CoSO_4 \cdot aq + 88{,}07$ kcal (Thomsen[256])
$[Co] + [S] + 2(O_2) = [CoSO_4] + 228{,}8$ kcal (Schenck, Raub[1525], vgl. S. 337)
$[Co] + [S] + 2(O_2) + 7H_2O$ (fl.) $= [CoSO_4 \cdot 7H_2O] + 234{,}05$ kcal (Thomsen[256])
$[Co] + (O_2) + (SO_2) + 7H_2O$ (fl.) $= [CoSO_4 \cdot 7H_2O] + 162{,}97$ kcal (Thomsen[256])
$Co(OH)_2 + H_2SO_4 \cdot aq = CoSO_4 \cdot aq + 24{,}672$ kcal (Thomsen[256])

Hydratationswärme:

$[CoSO_4 \cdot 6H_2O] + (H_2O) = [CoSO_4 \cdot 7H_2O] + 12{,}795$ kcal (Carpenter, Jette[1152], vgl. S. 341)

Lösungswärme:

$[CoSO_4 \cdot 7H_2O] + 800\,H_2O = CoSO_4 \cdot aq - 3{,}57$ kcal (Thomsen[238])
$[CoSO_4 \cdot 7H_2O] + x\,H_2O = CoSO_4 \cdot aq - 3{,}36$ kcal (Favre, Valson[191])

Physikalische Eigenschaften

Farbe, Kristallform, Kristallgitter: Das wasserfreie Kobaltsulfat bildet ein schwach rötliches (amarantrotes, Lachaud, Lepierre[388]), licht lavendelfarbenes, Clark u. Mitarb.[1036]) Pulver, das, nach den Verfahren von Klobb[392]), Lachaud, Lepierre[388]) hergestellt, aus deutlich ausgebildeten Mikrokristallen besteht.

Wie Hocart und Serres[1856]) feststellten, sind diese, von Klobb als oktaedrisch bezeichneten Mikrokristalle tatsächlich rhombische Prismen, die, nach der Drehkristallmethode untersucht, folgende Kantenlängen der 4 Mole $CoSO_4$ enthaltenden Elementarzelle besitzen:

$$a = 4{,}6_5\,\text{Å}, \quad b = 6{,}7_1\,\text{Å}, \quad c = 8{,}4_5\,\text{Å}.$$

Das aus den Hydraten durch Erhitzen auf etwa 700° gewonnene pulverige Anhydrid hat nach Debye-Scherrer-Aufnahmen dieselbe Kristallstruktur wie das kristallisierte Anhydrid. Beide Formen haben auch die gleiche Zahl (26) Magnetonen. Das durch Erhitzen der Hydrate auf etwa 400° hergestellte Anhydrid besitzt nur 25 Magnetonen (vgl. S. 63). Es könnte demnach eine besondere Modifikation des Kobaltsulfates sein. In den Pulverdiagrammen des Salzes treten aber die Interferenzlinien an den gleichen Stellen wie bei den vorgenannten Präparaten auf, nur bestehen Unterschiede in den Intensitäten der Linien. Alle Präparate sind demnach rhombisch und besitzen Elementarzellen von den gleichen Dimensionen, Unterschiede bestehen aber wahrscheinlich in der Anordnung der Atome im Innern der Zelle[1856]).

Wegen einer durch einen geringen Gehalt an Schwefelsäure bedingten Bildung einer „hexagonalen" Modifikation des Kobaltsulfates vgl. Lachaud, Lepierre[388]).

Dichte: Die Angaben stimmen untereinander schlecht überein. Zum Teil dürften die Differenzen auf die verschiedene Darstellung und Vorbehandlung der Präparate zurückzuführen sein:

$D^{25}/_{4^0} = 3{,}791$ (aus konz. H_2SO_4 umkrist., dann bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, Birk, Biltz[1263])),
$D^{25}/_{4^0} = 3{,}710$ (aus $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ im Luftstrom bei 280°, Clark, Quick, Harkins[1036])),
$D^{25}/_{4^0} = 3{,}666$ ($CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 350—500° erhitzt, Moles, Crespi[1410])),
$D^{25}/_{4^0} = 3{,}322$ (aus $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ bei 260°, Moles, Crespi[1410])),
$D^{15}/_{15^0} = 3{,}444$ (Rakshit[1411]), Thorpe, Watts[259a])),
$D = 3{,}65$ (nach S. 333 gewonnen, Lachaud, Lepierre[388])),
$D = 3{,}531$ (Playfair, Joule[46])).
Dichte (röntgenographisch) = 3,82 (Hocart, Serres[1856])).

Über das K-Röntgenemissionsspektrum vgl. Lundquist[1702]).

Magnetismus: Die magnetische Suszeptibilität ist vielfach und in sehr weiten Temperaturbereichen gemessen worden; eine Auswahl der wichtigsten Versuchsergebnisse folgt:

χ nach Jackson[1144])

t^0 C =	—258,3	—255,7	—252,7	—208,2	—200,8	—103,5	+13,4	+16,4
$\chi \cdot 10^6$ =	461,8	420,7	378,8	194,1	169,7	96,96	62,78	62,21

χ nach Ishiwara[907]) und Honda u. Ishiwara[940])

t^0 C =	—179,3	—145,8	—127,2	—106,8	—86,6	—69,2	—45,4	—22,0	—1,1	+22,4	+707
$\chi \cdot 10^6$ =	170,3	127,3	113,2	100,6	91,6	85,1	77,4	70,3	65,1	59,6	18,8

χ nach Théodoridès[1032]) (z. T. Mittelwerte, ber. aus $1/\chi$)

t^0 C =	14,8	25	50	75	100	150	200	250	300	350	450	550
$\chi \cdot 10^6$ =	64,5	62,2	58,0	54,3	51,0	45,3	40,8	37,1	34,3	31,6	27,2	24,1

χ nach Serres[1234])

									Weiss, Foëx[827a])
t^0 C =	7,4	91,4	203,5	266,1	321,5	362,1	422,3	455,4	20°
$\chi \cdot 10^6$ =	66,9	53,3	42,1	37,6	34,3	32,3	29,7	28,5	58,6

Die Messungen, die durchweg hinreichend übereinstimmen, lassen sich meist durch das Curie-Weisssche Gesetz $\chi(T-\Theta) = C$ wiedergeben; über die Konstanten Θ und C sowie über die daraus berechneten Magnetonenzahlen vgl. Tab. 16, S. 63.

Löslichkeit. Kobaltsulfat nimmt an feuchter Luft rasch Wasser auf.

In kaltem Wasser löst es sich verhältnismäßig langsam, in heißem rasch (Vortmann[269])), doch sind unter 100° neben Lösung nur Hydrate beständig (s. S. 340).

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Salz mit schwach rötlicher Farbe löslich. Die Farbe entspricht der des festen Salzes und wird als die Farbe des anhydrischen Kobaltions angesehen (Poma[783])). Untersuchungen über die Gefrierpunkte und das Leitvermögen der Lösung in Schwefelsäure bei Poma[783]).

Tabelle 133

Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol nach Gibson, Driscoll, Jones[1586])

Methylalkohol		Äthylalkohol	
Temp. ° C	g $CoSO_4$/ 100 g Methylalkohol	Temp. ° C	g $CoSO_4$/ 100 g Äthylalkohol
15	0,300	15	0,017
25	0,418	25	0,018
35	0,419	45	0,023
45	0,372	55	0,026
55	0,267		

Die Löslichkeit in Methylalkohol besitzt also ein Maximum zwischen 25 und 35°. Die feste Phase besteht in allen Fällen aus unverändertem Kobaltsulfat. Solvate bilden sich nicht; entgegen einer Angabe von Auger[663]) bildet sich auch kein basisches Sulfat, selbst dann nicht, wenn das $CoSO_4$ mit Methylalkohol längere Zeit bei Siedetemperatur behandelt wird (vgl. auch [393]) u. S. 338).

Über die Löslichkeit in Glykol vgl. de Coninck[640]), in Anilin vgl. Glasstone, Bridgman, Hodgson[1412]). In Äthylacetat und Benzonitril ist $CoSO_4$ unlöslich (Naumann[800a, 894])).

Chemisches Verhalten

Thermische Zersetzung: Bei höherer Temperatur zerfällt Kobaltsulfat im wesentlichen nach $2\,CoSO_4 \rightleftarrows 2\,CoO + 2\,SO_2 + O_2$; daneben bildet sich etwas SO_3 (siehe unten).

Die Zersetzung macht sich beim Erhitzen im Gasstrom (Luft- oder Stickstoff) nach Hofmann und Wanjukow[847]) bei 720°, nach Hedvall und Heuberger[1170a]) bei 740° bemerkbar, nach Barth[859a]) ist sie unter diesen Bedingungen bei 735° in 3 Stunden vollendet. Im einseitig geschlossenen Rohr beginnt die Zersetzung nach Friedrich[790, 827b]), Calcagni und Marotta[881]) bei etwa 880°.

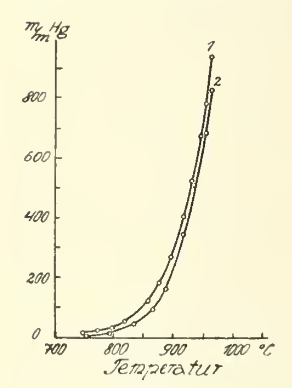


Fig. 99. Thermische Dissoziation von $CoSO_4$: Kurve 1 nach Marchal[1240]), Kurve 2 nach Schenck, Raub[1525]).

Messungen des Gesamtgasdruckes (O_2, SO_2, SO_3) haben Marchal[1240]), Schenck und Raub[1525]) ausgeführt. Wie folgende Tabelle 134 und Fig. 99 zeigen, fand Marchal[1240]) ein wenig höhere Dampfdrucke als die beiden anderen Autoren. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß Marchal kein so widerstandsfähiges Reaktionsgefäß benutzte wie Schenck und Raub. Diese arbeiteten mit einem Schiffchen aus Aloskamasse, das von Kobaltsulfat nur wenig angegriffen wird. In einem Porzellanschiffchen stellten sie ebenfalls höhere Zersetzungsdrucke fest.

Tabelle 134

Zersetzungsdrucke p von Kobaltsulfat (Auszug)

Nach Marchal:

t =	720	768	800	820	845	880	900	940	970	990	1030 °C
p =	11,5	22,6	38	60	98	187	291	570	935	1204	2177 mm Hg

Nach Schenck und Raub:

t =	755	795	825	848	868	880	901	920	940	960	970 °C
p =	8,8	18	36,5	70,3	98	144	236	346	510	684,5	825,5 mm Hg

Der Totaldampfdruck erreicht nach Marchal bei 958°, nach Schenck und Raub bei 965° 760 mm. Oberhalb dieser Temperaturen ist das Kobaltsulfat also bei Atmosphärendruck nicht existenzfähig.

Marchal[1240]) bestimmte auch den Teildruck an SO_3 im Gas und fand bei 950° einen Druck von 51,7 mm, bei 1030° 170,8 mm.

Die Zersetzungswärme des Kobaltsulfates ergibt sich aus den Tensionsmessungen zu 50,6 kcal zwischen 820 und 950° (Marchal[1240])).

Mit Erdalkalioxyden, MeO, reagiert $CoSO_4$ in der Wärme nach der Gleichung:

$$CoSO_4 + MeO = MeSO_4 + CoO.$$

Der Reaktionsbeginn macht sich beim Erhitzen im N_2- oder O_2-Strom bei folgenden Temperaturen bemerkbar: Mit BaO bei 328°, SrO bei 431°, mit CaO bei 533°, mit MgO bei 592° (Hedvall, Heuberger[1170a])).

System Co—S—O

In diesem System sind nach Schenck und Raub[1525]) schematisch folgende Reaktionen möglich, die univarianten Gleichgewichten entsprechen:

Literatur S. 508.

1. $2\,CoO + CoS \rightleftarrows 3\,Co + SO_2$; 3. $CoSO_4 + Co \rightleftarrows 2\,CoO + SO_2$;
2. $CoSO_4 + CoS \rightleftarrows 2\,Co + 2\,SO_2$; 4. $3\,CoSO_4 + CoS \rightleftarrows 4\,CoO + 4\,SO_2$.

Bei der Untersuchung erwies sich die Reaktion 1 als nicht umkehrbar, vielmehr wird SO_2 von Kobaltmetall bis zu hohen Temperaturen (1050°) begierig aufgenommen (vgl. auch S. 176); deswegen sind Gleichgewichte mit Kobaltmetall als Bodenkörper und SO_2 in der Gasphase bis 1050° nicht realisierbar. Demnach entfallen außer 1 auch die Reaktionen 2 und 3.

Die Reaktion 4 ist umkehrbar. Die Gleichgewichte wurden von beiden Seiten erreicht; ihre Einstellung erfolgt aber nur dann in einer brauchbaren Zeit, wenn die festen Stoffe sehr fein verteilt und innig gemengt zur Anwendung kommen.

Die bei den Tensionsmessungen erhaltenen Zahlen sind auszugsweise in Tab. 135 zusammengestellt und auch in Fig. 100 gezeichnet:

Tabelle 135

Gleichgewichtsdrucke der Reaktion: $3\,CoSO_4 + CoS \rightleftarrows 4\,CoO + 4\,SO_2$

Temp.:	267	382	442	473	497	512	522	527	535° C
Druck:	10,5	29	69	130	230,5	345	665	840	976 mm

Aus den Zahlen ergibt sich (im Temperaturbereich der Messungen) die Wärmetönung der Reaktion zu $3\,CoSO_4 + CoS = 4\,CoO + 4\,SO_2 + 4 \cdot 48{,}11$ kcal. Über die daraus berechnete Bildungswärme von $CoSO_4$ vgl. S. 334.

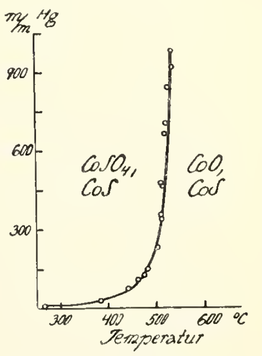


Fig. 100. Gleichgewichtsdrucke der Reaktion $3\,CoSO_4 + CoS \rightleftarrows 4\,CoO + 3\,SO_2$.

Kobaltsulfat-Hydrate

Es sind fünf verschiedene Hydrate bekannt, von denen das 7-Hydrat das wichtigste ist. 7-, 6- und 1-Hydrat hat man unmittelbar aus Lösungen erhalten; 5- und 4-Hydrat bisher nur durch Entwässerung. Die Herstellung der $CoSO_4$-Lösungen wird S. 342 beschrieben.

$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (Kobaltvitriol) findet sich natürlich als Bieberit. Zur Darstellung läßt man Kobaltsulfatlösungen unter 40° kristallisieren (vgl. S. 340).

Bildungswärme aus dem 6-Hydrat s. S. 334.

Kristallform: Karmesinrote Kristalle, die dem monoklinen System, Raumgruppe C_{2h}^6 angehören. Die allseitig flächenzentrierte Elementarzelle enthält 16 Moleküle. Ihre Dimensionen sind: a = 15,45 Å, b = 13,08 Å, c = 20,04 Å, β = 104°40′ (Westenbrink[1314]). Achsenverhältnisse: a:b:c = 1,1815:1:1,5325, β = 104°40′ (Marignac[108a]) Rammelsberg[263]). Das Salz ist isomorph mit den monoklinen 7-Hydraten von $FeSO_4$ und $MnSO_4$ (Retgers[423])) isodimorph mit den rhombischen 7-Hydraten von $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $NiSO_4$ (vgl. hierzu in diesem Handbuch die betreffenden Verbindungen, insbesondere IV, 3, 2 B 54). Über Mischkristalle mit $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ vgl. S. 356.

Für die *Dichte* werden folgende Zahlen angeführt:

D = 1,924 (Schiff[104])),
D = 1,948 (Gossner[693])),
$D^{25}/_{4^0}$ = 1,930 (Moles, Crespi[1410])),
D = 1,950 (Belz[1103])),
$D^{25}/_{4^0}$ = 1,948 (Clark, Quick, Harkins[1036])),
$D^{15}/_{15^0}$ = 1,918 (Rakshit[1411]), Thorpe, Watts[259a])).

Literatur S. 508.

Sieht man von dem ersten und letzten Wert, die ganz herausfallen, ab, so ergibt sich als wahrscheinlicher Mittelwert für die Dichte D = 1,946, aus den röntgenographischen Daten berechnet sich D = 1,889[1314]).

Der *Schmelzpunkt* wird bei 96—98° C (Tilden[282])) angegeben; es kann sich nur um inkongruentes Schmelzen handeln.

Die *spezifische Wärme* zwischen 15 und 80° C beträgt 0,343 kcal (Kopp[145])).

Lichtbrechungsvermögen:

Brechungszahlen für Natriumlicht:

	Larsen, Glenn[1037])	Porter[1483])
$n\alpha$	1,477 ± 0,003	1,4748
$n\beta$	1,483 ± 0,003	1,4820
$n\gamma$	1,489 ± 0,003	1,4885
2 V (wahrer Winkel d. opt. Achsen)		86° 38′

Lichtabsorption: Die Kristalle von $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ zeigen ein Maximum der Absorption bei etwa 500 mμ. Die Bestimmung ist an wenig vollkommen ausgebildeten Kristallen ausgeführt, daher nicht ganz einwandfrei (Nieuwenkamp[1413])).

Über Kobaltvitriol als Lichtfilter vgl. Bovis[1484]).

Magnetische Suszeptibilität: Finke[791]) bestimmte an einem Einzelkristall die Magnetisierung nach verschiedenen Richtungen; seine Ergebnisse sind in Tab. 15, S. 62 mitgeteilt.

Für die spezifische (Massen-)Suszeptibilität χ liegen folgende Angaben vor: $\chi = 31{,}9 \cdot 10^{-6}$ (20°) (Weiss, Foëx[827a])), $\chi = 33{,}85 \cdot 10^{-6}$ (16°) (Belz[1103])). Die Abhängigkeit von χ von der Temperatur untersuchte Jackson[1315]):

T° (absol.):	14,76	17,47	20,32	63,8	77,3	169,5	288,2	292,0
$\chi \cdot 10^6$:	535,9	464,4	404,4	144,6	126,9	61,6	37,0	37,0

Über das Verhalten von $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in einem homogenen magnetischen Feld vgl. Armstrong, Rodd[920]).

Löslichkeit: In Wasser ist Kobaltsulfat-7-Hydrat leicht löslich, Zahlenangaben hierüber vgl. S. 340. Löslichkeit in Metallsalzlösungen s. S. 350—359.

Lösungswärme s. S. 334,

Reaktionskinetik der Auflösung in Wasser vgl. Jablczynski, Gutman, Walczuk[1825]).

Über den Einfluß des Salzes auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers vgl. Brann[997]).

Die Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol wurde von Lobry de Bruyn[393]) bestimmt. Seine Zahlen sind nachstehend angegeben; sie bedeuten g $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 100 g Lösungsmittel:

Temp.	Methylalkohol 100%ig	90,5%ig	50%ig	Äthylalkohol
18° C	54,5	—	—	—
3°	42,8	13,3	1,8	2,5

Die Lösungen sind instabil und setzen nach wenigen Minuten Kristalle ab. Besonders die Lösung in reinem Methylalkohol erstarrt in kurzer Zeit zu einem fast festen Kristallbrei. Die ausfallenden Kristalle enthalten Methylalkohol. Wie aus den Zahlen hervorgeht, wird die Löslichkeit in Methylalkohol durch Wasserzusatz sehr stark herabgesetzt. Wasser verursacht demnach in der rein alkoholischen Lösung sofort reichliche Niederschlagsbildung. Ähnliches gilt auch für die Lösung in Äthylalkohol.

Übergang in niedere Hydrate und in wasserfreies Salz: Systematische Untersuchungen über die Dampfdrucke des 7-Hydrates sind mehrfach durchgeführt worden, sie werden S. 341 genauer besprochen; ferner liegt eine große Zahl von Einzelbeobachtungen über den Wasserverlust des Hydrates unter verschiedenen Bedingungen vor. Da es sich meist nicht um Gleichgewichtszustände handelt, haben die Zahlenangaben über den jeweilig erzielten Entwässerungsgrad wenig Wert. Zur Orientierung wird ein Beispiel angeführt:

Nach Rakusin und Brodski[1414]) verliert das 7-Hydrat an der Luft allmählich Wasser; der Wasserverlust soll innerhalb 15 Tagen etwa 1 Mol betragen und bei weiterem Stehen nicht mehr bedeutend zunehmen; in einem trockenen Luftstrom wird dieser Wasserverlust schon in ebensoviel Stunden erreicht. Im Exsikkator über Schwefelsäure werden in 70 Tagen 5 Mole Wasser abgegeben, im Dampftrockenschrank in 3 Stunden nahezu 6 Mole.

Kalter Alkohol entzieht dem Hydrat kein Wasser, an siedenden 95%igen Alkohol werden in zwei Stunden etwa 2,16 Mole Wasser unter Violettrotfärbung des Rückstandes abgegeben (Rakusin, Brodski[1414])).

$CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ kristallisiert aus gesättigten Kobaltsulfatlösungen zwischen 40—50° (Marignac[95]), Larsen, Glenn[1037])). Es entsteht auch aus dem 7-Hydrat bei mehrstündigem Erhitzen im Luftbade auf 45° (Clark, Quick, Harkins[1036])). Über die Beständigkeitsgebiete neben Lösungen vgl. S. 340 u. 350 bis 359.

Rote glasartige Kristalle mit sehr schwachem Pleochroismus in schwach rosa. Sie gehören nach Marignac[83]) dem monoklinen System an: a:b:c = 1,3959:1:1,6903, β = 98°43′.

Dichte D = 2,000 (Gossner[693])), $D^{25}/_{4^0}$ = 2,029 (Clark, Quick, Harkins[1036])), $D^{15}/_{15^0}$ = 2,019 (Rakshit[1411]), Thorpe, Watts[259a])).

Brechungszahlen für Natriumlicht: $n_\omega = 1{,}495 \pm 0{,}003$, $n_\varepsilon = 1{,}460 \pm 0{,}003$ (Larsen, Glenn[1037])).

Der Dampfdruck bei 25° beträgt 18±1 mm Hg (Rostkowski[1723])); vgl. S. 341.

Über $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ als Lichtfilter vgl. Bovis[1484]).

Das Salz *entwässert* sich an der Luft rasch zu dem Pentahydrat, im Exsikkator über H_2SO_4 entsteht in einigen Tagen ein Gemisch von 5- und 1-Hydrat (Larsen, Glenn[1037])), das Endprodukt der Entwässerung über H_2SO_4, P_2O_5 und im Vakuum ist immer $CoSO_4 \cdot 1\,H_2O$ (Rostkowski[1723])). Nach Baubigny und Péchard[394]) ist das Salz beständig, wenn es aus neutraler Lösung gewonnen war, freie Säuren machen es sehr unbeständig.

Über den thermischen Abbau vgl. S. 341.

$CoSO_4 \cdot 5\,H_2O$ entsteht aus dem Hexahydrat beim Stehen an der Luft sehr rasch. Schwach rosa gefärbtes Pulver, triklin, isomorph mit $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Brechungszahlen für das Natriumlicht: $n_\alpha = 1{,}530 \pm 0{,}003$, $n_\beta = 1{,}548 \pm 0{,}003$, $n_\gamma = 1{,}550 \pm 0{,}003$ (Larsen, Glenn[1037]), vgl. auch Wyrouboff[335]).

$CoSO_4 \cdot 4\,H_2O$ wurde von Thorpe, Watts[259a]) beim Trocknen des 7-Hydrates über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz, von Clark, Quick und Harkins[1036]) aus $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ nach 48stündigem Stehen über konz. Schwefelsäure bei 50° erhalten.

Nach Fröhde[159]) soll das Salz beim Eingießen einer konz. Kobaltsulfatlösung in konz. Schwefelsäure entstehen. Larsen und Glenn[1037]) erhielten auf diesem Wege aber nur das 1-Hydrat.

Dichte $D^{15}/_{15^0}$ = 2,327[259a]), $D^{25}/_{4^0}$ = 2,368[1036]).

$CoSO_4 \cdot 1\,H_2O$ entsteht beim Abrauchen der Lösung eines Kobaltsalzes (auch von Purpureokobaltchlorid), mit konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Ent-

weichen von H_2SO_4-Dämpfen (etwa 220°) (Vortmann[269])), beim Eingießen konzentrierter Kobaltsulfatlösung in konz. Schwefelsäure[1037]), beim Eindampfen der wäßrigen $CoSO_4$-Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne (Larsen, Glenn[1037])). Das Kobaltsulfat-7-Hydrat geht beim Erhitzen im Luftstrom auf 100° (Rakusin, Brodski[1414])) auf 150° (Moles, Crespi[1410])), annähernd auch beim Aufbewahren über P_2O_5 im Vakuum des Kathodenlichtes in das Monohydrat über (Krafft[694])). Über die Bildung aus dem 6-Hydrat vgl. oben S. 339, über die Bildung bei der Druckbehandlung von $CoSO_4$-Lösung mit Wasserstoff vgl. S. 346, über die Beständigkeitsgebiete neben Lösungen vgl. unten u. S. 350—357.

Pfirsichblütrotes, kristallinisches Pulver (Vortmann), von der Dichte $D^{25}/_{4^0} = 3{,}075$ (Moles, Crespi[1410])), $D^{15}/_{15^0} = 3{,}125$ (Thorpe, Watts[259a]), Rakshit[1411])).

Lichtbrechungsvermögen: Das aus dem Hexahydrat durch Entwässern im Exsikkator gewonnene Produkt gibt folgende Brechungszahlen für das Natriumlicht: $n_\alpha = 1{,}603$, $n_\beta = 1{,}639$, $n_\gamma = 1{,}683$. Für das durch Eindampfen von Kobaltlösung auf dem Wasserbade erhaltene Präparat wurden etwas abweichende Werte gefunden (Larsen, Glenn[1037])).

Das Monohydrat nimmt im Gegensatz zu dem wasserfreien Salz an feuchter Luft nur sehr langsam Wasser auf, es geht selbst in kochendem Wasser nur schwer in Lösung, KOH zersetzt selbst beim Kochen nur wenig. Das Kristallwasser wird erst beim Glühen abgegeben. Bei 200° entweichen nur 0,32% von den vorhandenen 10,4% H_2O (Vortmann[269])); diese Angaben beziehen sich auf das durch Abrauchen mit Schwefelsäure hergestellte Produkt. Es ist unwahrscheinlich, daß sich die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate gleichartig verhalten, da die geringe Reaktionsfähigkeit wohl mit Besonderheiten des Verteilungsgrades, vielleicht auch des Reinheitsgrades zusammenhängt (vgl. z. B. die ähnlichen Verhältnisse bei $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ in Bd. IV/3, 2, B 311).

System $CoSO_4$—H_2O

Die *Lösungsgleichgewichte* in diesem System wurden von Mulder[146]), Tobler[84]), Koppel, Wetzel[643]) und Benrath[1775]) untersucht. Einzelne Löslichkeitsbestimmungen von Kobaltsulfat liegen auch von v. Hauer[173]), Kalmus, Harper, Savell[934]), Caven, Johnston[1485]) und Längauer[1970]) (vgl. S. 359) vor. In die Tab. 136 und in Fig. 101 sind nur die Werte von Koppel, Wetzel (von 0—40°) und Benrath (von 50—100°) aufgenommen. Die Zahlen von Tobler stimmen mit jenen von Koppel und Wetzel zwischen 0 und 40° sehr gut überein, sie sind aber höher als die von Benrath. Die Zahlen der übrigen Autoren liegen durchwegs etwas niedriger, als die in die Tab. 136 aufgenommenen Werte.

Tabelle 136

Löslichkeiten (L) im System $CoSO_4$—H_2O

Nach Koppel und Wetzel[643]) (Mittelwerte) (L = g $CoSO_4$/100 g Lösung)

t° C =	0	5	10	15	20	25	30	35	40
L =	20,33	21,90	23,40	24,84	26,59	28,24	29,70	31,40	32,82
Bodenkörper:	$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$								

Nach Benrath[1775]):

t° C =	50	60	65	70	71	75	80	90	95	100
L =	34,25	35,50	37,20	38,20	38,40	36,75	35,0	31,22	29,55	27,97
Bodenkörper:	$CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$				$CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + $CoSO_4 \cdot 1\,H_2O$	$CoSO_4 \cdot 1\,H_2O$				

Der kryohydratische Punkt B in Fig. 101 ist von Koppel und Wetzel thermometrisch zu — 3° festgestellt worden. Die Eiskurve AB, für welche experimentelle Daten fehlen, ist schematisch als Gerade eingezeichnet. Längs BC bildet $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, längs CD $CoSO_4 \cdot 6\,H_6O$ den Bodenkörper. Der Umwandlungspunkt C ergibt sich als Schnittpunkt der beiden Kurvenäste bei der Temperatur von 44°. Koppel und Wetzel bestimmten den Umwandlungspunkt thermometrisch und dilatometrisch im Mittel zu 40,7°, während er nach den Tensionsmessungen von Carpenter und Jette (siehe unten) bei 45,1 liegt. Die Löslichkeitsbestimmungen stimmen demnach besser mit den Tensionsmessungen als mit den Ergebnissen der thermometrischen und dilatometrischen Analyse überein.

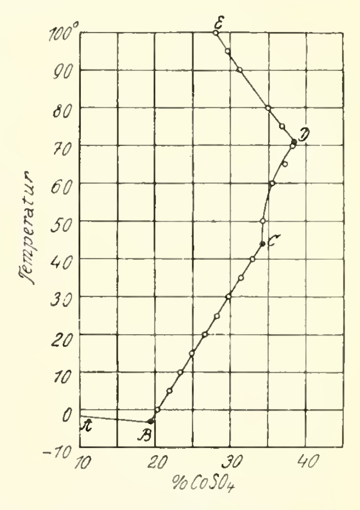


Fig. 101. Löslichkeiten im System $CoSO_4$—H_2O.

Längs des Kurvenastes DE bildet $CoSO_4 \cdot 1\,H_2O$ den Bodenkörper. Der Umwandlungspunkt D ist durch Extrapolation ermittelt. Er liegt bei etwa 71°. Die Löslichkeit des Monohydrates nimmt im Gegensatz zu der der höheren Hydrate mit steigender Temperatur rasch ab, das Hydrat besitzt also abweichend von den höheren Hydraten eine positive Lösungswärme. Die Umwandlung der höheren Hydrate in das Monohydrat erfolgt sehr langsam. Zur Einstellung der Gleichgewichte sind Rührzeiten von etwa 1 Woche erforderlich. Wegen Nichtbeachtung dieses Umstandes erhielten A. u. H. Benrath[1587]) bei einer früheren Untersuchung einen viel zu hohen Wert für die Löslichkeit des Kobaltsulfates bei 100°.

Dampfdrucke der Kobaltsulfat-Hydrate.

Carpenter und Jette[1152]) nahmen die Dampfdrucklinien des $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ von 25—45° und der an $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ gesättigten Lösungen zwischen 45° und 70° nach einem statischen Verfahren auf und kamen dabei zu den in Tab. 137 und in Fig. 102 wiedergegebenen Ergebnissen.

Tabelle 137

Dampfdrucke p von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und ges. $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$-Lösungen

t =	25,00	32,50	36,65	40,18	40,22	45,07	45,17	50,16	55,29	60,22	65,16	70,16 °C
p =	17,0	28,7	38,0	48,1	48,4	66,0	66,5	84,9	107,7	134,9	167,3	204,3 mm

Wie aus Fig. 102 zu entnehmen ist, liegt der Umwandlungspunkt, von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ bei 45,1° C (vgl. auch oben). Die aus den Dampfdrucken berechnete Wärmetönung der Entwässerung s. Tab. 132. S. 334.

Die Dampftension des Kobaltsulfat-7-Hydrates bei 25° wurde von Schumb[1153]) nach einem dynamischen Verfahren zu p = 16,58 mm, von Wiedemann[206]) zu 17,3—18,1 mm, von Rostkowski[1723]) zu 18 ± 1 mm bestimmt. Besonders der Wert von Schumb, der sich als Mittel von 7 Bestimmungen ergab, die untereinander nur Abweichungen von weniger als 0,1 mm zeigen, stimmt mit der Bestimmung von Carpenter und Jette sehr gut überein.

Rostkowski[1723]) nahm die Dampfdruck-Isotherme im System $CoSO_4$—H_2O bei 25° auf mit dem Ergebnis, daß bei dieser Temperatur nur 7-, 6- und 1-Hydrat des Kobaltsulfates existenzfähig sind.

Literatur S. 508.

Weitere Tensionsmessungen bei Lescoeur[444]), Müller-Erzbach[290]).

Hackspill und Kieffer[1703]) erhitzten $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in einem weitgehend evakuierten Gefäß derart, daß der Druck stets etwas unter dem Gleichgewichtsdruck der betreffenden Temperatur gehalten wurde. Wie aus Fig. 103 zu entnehmen ist, werden schon unter 100° 5 Mole Wasser abgespalten. Dann verlangsamt sich die Wasserabgabe und die Entwässerung wird erst bei etwa 320° vollständig. Die Verfasser schließen aus dem Kurvenverlauf, daß zwei von den 7 Molen Wasser des Hydrates „Halbkonstitutionswasser" seien; sie bilden einen wesentlichen Bestandteil des Moleküls, ohne daß ihr Verlust freilich eine Zersetzung des Sulfates selbst mit sich bringen würde.

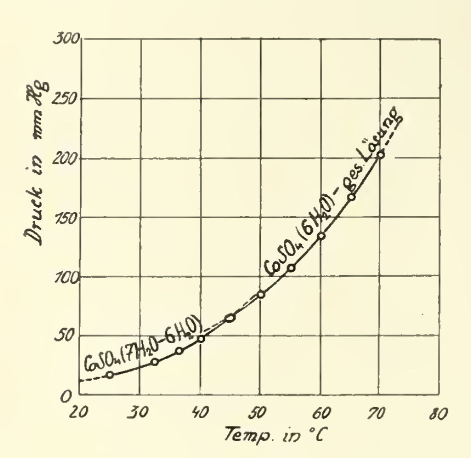


Fig. 102. Dampftensionen im System $CoSO_4$—H_2O nach Carpenter, Jette[1152]).

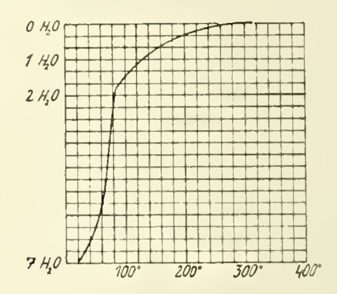


Fig. 103. Entwässerung von $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ nach Hackspill, Kieffer[1703]).

Kobaltsulfatlösung

Kobaltsulfatlösung wird außer durch Lösen von Kobaltsulfat und seinen Hydraten durch Auflösen von Kobaltmetall, $Co(OH)_2$, CoO, $CoCO_3$ in verdünnter Schwefelsäure hergestellt.

Thermochemische Daten vgl. S. 334.

Dichte der Kobaltsulfatlösungen:

Dichte bei 0° nach Charpy[406]):

g $CoSO_4$ in 100 g Lösung:	1,21	2,43	3,58	4,71	5,81	6,89
D $^0/_{4^0}$:	1,0130	1,0261	1,0390	1,0515	1,0639	1,0763

Dichte bei 25°:

g Äquiv. $CoSO_4$ im Liter	Gew. %	d $^{25}/_{25^0}$ nach Wagner[350])	d $^{25}/_{25^0}$ nach Cantelo, Berger[1704])	d $^{25}/_{4^0}$ nach Manchot[1198])
3,152	19,95			1,2218
1,576	10,95			1,1131
1	7,00	1,10750		
0,5	3,74	1,0383	1,0380	
0,25	1,90	1,0193		
0,2	1,53		1,0158	
0,125	0,96	1,0110		
0,1	0,77		1,0079	
0,05	0,39		1,0040	
0,02	0,15		1,0020	
0,01	0,08		1,0009	

Literatur S. 508.

Weitere Angaben über die Dichte bei Nicol[276a]), Wagner[273]), Quincke[291]), Morrison[336]), Rakshit[1411]), Cabrera[960]), Payne[1856d]).

Für das partielle Molekularvolumen $\overline{V}_1$, des gelösten $CoSO_4$ gilt nach Cantelo, Phifer[1960]) für 25° C innerhalb der Konzentrationen c = 0,36—2,25 Mole/1000 g Wasser die Gleichung $\overline{V}_1 = 14{,}06\sqrt{c} - 3{,}514$, während nach der von Redlich und Rosenfeld[1856e]) auf Grund der Debye-Hückelschen Theorie abgeleiteten Gleichung $\overline{V}_1 = 21{,}6\sqrt{c} + \overline{V}_1^0$ sein sollte. Die Differenz zwischen den Koëffizienten von $\sqrt{c}$ wird auf das Vorhandensein von Komplexionen in der $CoSO_4$-Lösung zurückgeführt.

Temperatur des Dichtemaximums nach Dreyer[749]): In der folgenden Tabelle ist unter δ die Differenz zwischen der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser (3,96°) und der Temperatur des Dichtemaximums der Kobaltsulfatlösung vom Gehalt p Gewichtsproz. angeführt.

p =	0,181	0,366	0,735	1,536	1,823
δ =	0,26	0,52	1,04	2,18	2,53
ε =	1,43	1,42	1,42	1,42	1,39

Das Verhältnis ε = δ/p ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, fast unabhängig von p.

Über die Depressionskonstante E, aus den vorstehenden Werten berechnet, vgl. Tammann[1475]).

Innere Reibung: Tab. 138 enthält Werte für die relative Zähigkeit (bezogen auf Wasser = 1) der Kobaltsulfatlösungen bei 25° nach den Messungen von Wagner[350]) und Cantelo und Berger[1704]). Die Zahlen stimmen, wie aus der Tabelle hervorgeht, untereinander sehr gut überein.

Tabelle 138

Relative Zähigkeit (z) von Kobaltsulfatlösungen

g Äquiv. $CoSO_4$ im Liter	Gew. %	z nach Wagner[350])	z nach Cantelo, Berger[1704])
1	7,00	1,3543	
0,5	3,74	1,1598	1,1613
0,25	1,90	1,0766	1,0752*)
0,2	1,53		1,0579
0,125	0,96	1,0402	1,0398*)
0,1	0,77		1,0337
0,05	0,39		1,0230
0,02	0,15		1,0099
0,01	0,08		1,0035
0,005	0,04		1,0017

*) Interpolierte Werte.

Weitere Messungen bei Wagner[273]).

Dampfdruckerniedrigung Δ (mm Hg) des Wassers bei 100° C durch gelöstes Kobaltsulfat nach Tammann[292]):

g $CoSO_4$/100 g H_2O =	10,55	19,39	28,89	36,34	52,16
Δ mm Hg =	7,5	13,3	20,4	28,1	54,2

Tammann[292]) hat ferner für 2 Lösungen die Dampfdruckerniedrigung zwischen 30° und 95° gemessen.

Gefrierpunkte der Kobaltsulfatlösungen sind von Kahlenberg[557]), Jones und Getman[621]) bestimmt worden. Die Resultate (Tab. 139) sind nicht unmittel-

Literatur S. 508.

bar vergleichbar, weil sich die Konzentrationsangabe bei Kahlenberg auf g Kobaltsulfat in 100 g Wasser, bei Jones aber auf g $CoSO_4$ in 100 cm^3 Lösung bezieht. Die zur Umrechnung notwendigen Daten fehlen.

Tabelle 139

Gefrierpunkte von Kobaltsulfatlösungen

Nach Kahlenberg[557]):

g $CoSO_4$/100 g H_2O =	1,457	2,982	4,927	9,657	14,143
Gefriertemperatur °C =	— 0,209	— 0,390	— 0,600	— 1,067	— 1,587

Nach Jones u. Getmann[621]):

g $CoSO_4$/100 ccm Lsg. =	0,879	1,758	3,516	5,274	10,548	14,064	17,58
Mol. $CoSO_4$/Lit. Lsg. =	0,0567	0,1133	0,2267	0,3399	0,6799	0,9066	1,1333
Gefriertemperatur °C =	—0,143	—0,246	—0,435	—0,625	—1,187	—1,605	—2,073
Mol. Erniedrigung =	2,52	2,16	1,92	1,84	1,75	1,77	1,82

Tabelle 140

Siedepunkte wäßriger Kobaltsulfatlösungen nach Kahlenberg[557])

g $CoSO_4$ in 100 g Wasser	g-Mole $CoSO_4$ in 1000 g Wasser	Siedepunkts-erhöhung °C	Molekulare Erhöhung
4,446	0,287	0,110	0,38
9,596	0,619	0,262	0,42
20,60	1,328	0,568	0,428
32,84	2,117	1,055	0,498

Die *Farbe* der Kobaltsulfatlösung ist stets rot, auch Erhöhung der Temperatur, Zusatz von Schwefelsäure bewirkt keinen Farbenumschlag in blau. Über das *Absorptionsspektrum* der Lösungen vgl. S. 208.

Brechungszahl n. Aus einer umfangreichen Messungsreihe von Roberts[1749]) im ultravioletten und sichtbaren Spektralgebiet ist in Tab. 141 ein Auszug wiedergegeben:

Tabelle 141

Brechungszahlen n von $CoSO_4$-Lösungen nach Roberts[1749])

λ in Å	Konz. der $CoSO_4$-Lösung in Gew. %					
	0(= H_2O)	4,33%	6,45%	10,23%	19,14%	22,26%
7065	1,33003	1,33796	—	—	1,36708	1,37400
6563 (H_α)	115	913	1,34312	—	834	—
5461	440	1,34254	666	1,35382	—	—
4358	1,34027	845	1,35258	—	1,37841	—
3886	432	1,35263	678	1,36422	1,38291	1,39013
3131	1,35567	1,36435	1,36860	1,37632	1,39556	1,40293
2576	1,37338	1,38247	1,38698	1,39482	1,41506	1,42276
2378	1,38434	1,39366	1,39827	1,40627	1,42705	1,43496

Im ultraroten Gebiet fand Ingersoll[1102]) bei einer Lösung der Dichte D (23°) = 1,322 für λ = 0,8 μ: $n_{23°}$ = 1,3816; für λ = 1,0 μ: $n_{23°}$ = 1,3778; weitere Messungen von n bei Jones, Getman[621]).

Magnetische Drehung (Verdetkonstante) wird im „Allgemeinen Teil" S. 200 behandelt.

Die *magnetische Massensuszeptibilität* $\chi \cdot 10^6$ des gelösten Kobaltsulfates bei 18° beträgt nach Quincke[288]) + 73, nach Jäger, Meyer[473]) + 58,1, nach Liebknecht, Wills[521]) + 65,6. Nach diesen Autoren (vgl. auch Tab. 17,

S. 64) ist χ unabhängig von der Verdünnung der Lösung. Nach Vaillant[638]), Cabrera, Jimeno, Marquina[960]), Quartaroli[996]), Trümpler[980]), Chatillon[1469]) ist χ dagegen von der Konzentration abhängig; nähere Angaben hierüber, sowie über den Einfluß der Temperatur vgl. S. 64, 199.

Aus den Messungsreihen der genannten Autoren seien einige Beispiele angeführt:

χ_{Mol} nach Cabrera u. a.[960]) bei 26—28°:

% $CoSO_4$ =	0,51	0,70	1,13	1,91	2,10	2.42	2,48	3,08	4,66	6,59
$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ =	9829	10214	10292	10307	10396	10398	10408	10375	10287	10295

χ nach Trümpler[980]) bei 17°:

% $CoSO_4$ =	0,31	0,77	1,54	7,76	30,97
$\chi_{Lsg} \cdot 10^6$ =	— 0,511	— 0,185	+ 0,332	+ 4,49	+ 20,09

χ nach Decker[1346b]) bei 20°:

% $CoSO_4$ =	0,023	0,117	0,234	0,293	0,586	0,703	0,820	0,938	1,055	1,172
$\chi_{Lsg} \cdot 10^6$ =	-0,715	-0,646	-0,560	-0,534	-0,339	-0,280	-0,215	-0,142	-0,070	-0,003

χ nach Chatillon[1469]) einer $CoSO_4$-Lösung von 9,75% bei verschiedenen Temp.:

t° C =	10,1	16,7	25,7	39,3	54,9	74,9	91,4	126,3	141,3
$\chi \cdot 10^6$ =	6.08	5,94	5,73	5,47	5,19	4,87	4,62	4,17	4,00

Weitere Messungen bei Meslin[644]) und Weber[826]).

Elektrische Leitfähigkeit: In der Tab. 142 sind Werte verschiedener Autoren für die Äquivalentleitfähigkeit Λ in rez. Ohms von Kobaltsulfatlösungen zusammengestellt.

Tabelle 142

Äquivalent-Leitvermögen Λ von Kobaltsulfatlösungen

V (Liter/g Äquiv.)	$\Lambda_{0°}$ nach		$\Lambda_{25°}$ nach			
	Kahlenberg[557])	Jones[726])	Franke[442])	Jones[726])	Cantelo, Berger[1704]) V	$\Lambda_{25°}$
1		15,71		29,35	2	35,44
4		22,42		41,75	5	43,89
8		26,26		49,0	10	51,12
16	30,2	29,99		56,2	20	59,58
32	34,7	—	66,4	—	50	72,41
64	40,0	40,46	77,1	76,45	100	82,78
128	45,6	—	87,3	—	200	93,24
256	50,6	50,6	97,7	96,55	500	105,0
512	55,2	54,3	107,2	105	1000	112,7
1024	58,4	59,1	115,1	114	2000	118,7
2048	61,7	—	—	—	5000	123,7
					10000	123,9

Messungen bei 35°, 50°, 65° s. Jones, Jacobson[726]) und Hosford, Jones[827f]).

Aus den Werten von Cantelo und Berger[1704]) ergibt sich nach der Verdünnungsformel von Storch[456]) $\Lambda_c = \Lambda_0 - \frac{\Lambda_c^n c^{n-1}}{K \cdot \Lambda_0^{n-1}}$ (c = Konzentration, Λ_0 = Leitfähigkeit bei der Konz. 0) n = 1,58, Λ_0 = 134,6 Ω^{-1}, während die Zahlen von Jones und Jacobson[726]) n = 1,40 und Λ_0 = 154 Ω^{-1} ergeben. Da nach Noyes für zwei-zweiwertige Salze nahe bei 1,60 liegen soll, sehen Cantelo und Berger die Zahlen von Jones und Jacobson als nicht sehr genau an.

Literatur S. 508.

Wegen der aus den Leitfähigkeitswerten berechneten Dissoziationskonstanten von $CoSO_4$ vgl. Money, Davies[1906c]).

Die *Hydrolyse* des Kobaltsulfates in wäßriger Lösung ist nach den elektrometrischen p_H-Bestimmungen von Denham[695]) geringer als die des Kobaltchlorides (vgl. S. 248). Für 25° und Verdünnungen von 2—32 Liter wurde die der Gleichung $Co^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O \rightleftarrows Co(OH)_2 + 2\,H^{\cdot}$ entsprechende Hydrolysenkonstante zu $K = 0{,}44 \cdot 10^{-14}$ festgestellt. Der Wert der Konstanten ändert sich ebenso wie bei $CoCl_2$ (S. 248) mit der Zeit. Der Hydrolysengrad beträgt bei V = 32 Liter: h = 0,015%, bei V = 4 Liter: 0,004%.

Chemisches Verhalten: Bei Einwirkung von Wasserstoff unter starkem Druck auf eine auf 145—150° erhitzte 0,2- bis 2 n-$CoSO_4$-Lösung bildet sich ziemlich viel metallisches Kobalt, außerdem scheidet sich kristallinisches $CoSO_4 \cdot H_2O$ ab (Ipatiew, Zrjagin[833])).

Hüfner[696]) glaubte festgestellt zu haben, daß eine $CoSO_4$-Lösung ähnlich der Lösung von $FeSO_4$ beträchtliche Mengen NO absorbiert, nach Usher[727]) ist dies aber nicht richtig, das $CoSO_4$ setzt im Gegenteil die Löslichkeit des Stickoxydes in Wasser herab.

Basische Kobaltsulfate: $6\,CoO \cdot SO_3 \cdot 10\,H_2O$ wurde von Athanasesco[302]) durch Erhitzen einer mit $CoCO_3$ oder $BaCO_3$ versetzten Kobaltsulfatlösung zunächst im offenen Gefäß, dann im Einschmelzrohr auf 200° als blaugrünes kristallinisches Pulver erhalten.

Bei der Fällung von $CoSO_4$-Lösungen mit Ammoniak entsteht nach Habermann[281]) ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $5\,CoO \cdot SO_3 \cdot 4\,H_2O$, nach Pickering[697]) führt vollständige Fällung mit Lauge zu dem basischen Salz $4\,CoO \cdot SO_3$. Die Einheitlichkeit dieser Produkte ist aber zweifelhaft (vgl. auch Gentele[96])). Röntgenographische Untersuchungen an einem basischen Kobaltsulfat hat Feitknecht[1976]) ausgeführt.

Verbindungen von Kobaltsulfat mit organischen Stoffen sind von Grün und Bockisch[733b]) hergestellt worden.

Glykolverbindung, $CoSO_4 \cdot 3\,C_2H_6O_2 \cdot H_2O$, kristallisiert aus der Lösung von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in Glykol nach Zusatz von absol. Alkohol und Aceton beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. Rote, sehr hygroskopische Kriställchen, in Wasser, Alkohol und Glykol sehr leicht löslich. Bei 80° zerfällt das Salz unter Bildung von Äthylenoxyd[733b]).

Glycerinverbindung, $CoSO_4 \cdot 3\,C_3H_8O_3 \cdot H_2O$, entsteht aus der Lösung von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in Glycerin beim Fällen mit Alkohol als rote gelatinöse Masse, in Wasser und warmem Glycerin löslich, in Alkohol, Äther und Aceton unlöslich[733b]).

Glycerin-α-monomethylinverbindung, $CoSO_4 \cdot 2\,C_4H_{10}O_3$, dunkelrote, sehr hygroskopische, kleinkristallinische Masse, in Alkohol sehr leicht, in Äther nicht löslich[733b]).

Verbindungen mit organischen Basen s. S. 358.

Doppelsalze des Kobaltsulfates

Allgemeines: Ein großer Teil der Doppelsulfate des Kobalts gehört in die Gruppe der „Schönite", die die Doppelsulfate der allgemeinen Formel $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und die Doppelselenate $Me^I_2Me^{II}(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ umfassen. In den Formeln bedeuten Me^I = K, Rb, Cs, NH_4, Tl^I (nicht Na!) Me^{II} = Co, Ni, Fe, Zn, Cd, Mg usw. Alle diese Salze sind isomorph und bilden miteinander ununterbrochene Mischkristallreihen. Die in der älteren Literatur (z. B. bei

Vohl[85])) als „Tripelsalze" beschriebenen Produkte sind in Wirklichkeit keine chemischen Verbindungen, sondern isomorphe Gemische von Doppelsalzen (vgl. u. a. Aston, Pickering[303]), Retgers[423])). Beschreibungen von Mischkristallen finden sich auch bei Ploinówna[1319]). Die spez. Gewichte der Mischkristalle von $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ lassen sich aus den spez. Gewichten der Endglieder nach der Mischungsregel berechnen (Krickmeyer[457])).

Die Kobalt-Schönite werden wegen ihres ausgezeichneten Kristallisationsvermögens leicht aus den Lösungen der Komponenten gewonnen.

Tabelle 143
Eigenschaften der „Kobaltschönite"

Metall Me^I	Dichte D	Achsenverhältnis a : b : c	Achsenwinkel β	Brechungszahlen für Natriumlicht n_α	n_β	n_γ	2 V
	Doppelsulfate $Me^I_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$						
K	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,218 [457])	0,7404:1:0,5037	104°55′ [407])	1,4807	1,4865	1,5004	68°41′ [458])
	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,219 [1486])			1,4797	1,4858	1,4999 [474])	
Rb	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,567 [1486])	0,7390:1:0,4948	106°2′15″ [375])	1,4859	1,4916	1,5014	75°11′ [458])
	D = 2,56 [375])	0,7391:1:0,5011	106° 1′ [407])	1,4860	1,4917	1,5012	75° 5′ [408])
Cs	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,844 [1486])	0,7270:1:0,4968	107° 8′ [407])	1,5057	1,5085	1,5132	81°34′ [458])
NH_4	$D^{20}/_{4^0}$ = 1,901 [1486])	0,7392:1:0,4985	106°56′ [108a])	1,4904	1,4955	1,5024 [474])	
	$D^{25}/_{4^0}$ = 1,909 [1776])	0,7386:1:0,4975	107°2′ [947])	1,4902	1,4953	1,5032	82° 9′ [947])
	$D^{18}/_{4^0}$ = 1,905 [457])						
Tl	$D^{20}/_{4^0}$ = 3,782 [1241, 1488])	0,7413:1:0,4995	106°25′	1,6009	1,6176	1,6238 [1241])	
	Doppelselenate $Me^I_2Co(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$						
K	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,530 [1016, 1154])	0,7379:1:0,5056	104°10′ [185, 201])	1,5158	1,5218	1,5380	62°19′ [1107, 1154])
		0,7522:1:0,5062	104°17′ [1016, 1154])	1,5135	1,5195	1,5358	63°52′ [201])
Rb	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,837	0,7427:1:0,5019	105°14′	1,5199	1,5256	1,5369	73°37′ [1016, 1154])
Cs	$D^{20}/_{4^0}$ = 3,094	0,7310:1:0,4989	106°18′	1,5354	1,5399	1,5453	86°48′ [1016, 1154])
NH_4	D = 2,212	0,7414:1:0,5037	106°23′ [185, 201, 293])	1,5261	1,5327	1,5417	82°14′ [1107, 1154])
	$D^{20}/_{4^0}$ = 2,228	0,7449:1:0,5031	106°23′ [1016, 1154])	1,5244	1,5311	1,5396	82° 1′ [201])
Tl	$D^{20}/_{4^0}$ = 3,998	0,7463:1:0,5021	105°40′	1,6442	1,6535	1,6590	66°42′ [1488])

In der Tab. 143 sind die *Dichten*, sowie einige *kristallographische* und *optische Daten* der Salze zusammengestellt. Wegen der besseren Übersicht sind auch die Doppelselenate in die Tabelle einbezogen.

Alle Salze kristallisieren monoklin-prismatisch in der Raumgruppe C_{2h}^5 (sehr ausführliche Angaben über die Struktur der Schönite [Tuttonsche Salze] findet man in der Arbeit von Hofmann[1812]). Kobalt-Schönite sind in dieser Arbeit allerdings nicht besonders untersucht).

Die *Dissoziationsdrucke p* (in mm Hg) der Doppelsulfate $Me^I_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ wurden von Caven und Ferguson[1199]) bestimmt. Die Druckwerte für steigende und fallende Temperatur liegen auf derselben Kurve, die Wasserabgabe erfolgt also streng umkehrbar. Beim erstmaligen Erhitzen des reinen Ausgangssalzes erhält man aber im allgemeinen nicht sofort den richtigen Gleichgewichtsdruck, denn bei der erstmaligen Entwässerung bildet sich meist nicht das unter den herrschenden Verhältnissen stabile niedere Hydrat — es ist dies hier das Dihydrat —, sondern ein anderes Entwässerungsprodukt. So gibt z. B. $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ beim Erhitzen auf 95° oder bei der Entwässerung im Exsikkator unmittelbar das violette Anhydrid. Erst wenn man dieses an der Luft Wasser aufnehmen läßt und dann erhitzt, so tritt schon bei 80° Wasserabspaltung ein, indem nun

Literatur S. 508.

das rotbraune Dihydrat entsteht, welches bis 100° beständig ist. Hat sich einmal das Dihydrat gebildet, so erfolgt die Druckeinstellung bei jeder Temperatur rasch und umkehrbar, wie Tab. 144 zeigt, in der Werte für steigende und fallende Temperatur angegeben sind.

Tabelle 144

Dampfdrucke p (mm Hg) von Kobaltschöniten nach[1199])

$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t =	26,5	32,8	39,6	45,7	51,1	57,0	60,6	66,3	76,3	66,2	54,0	27,6
p =	7,2	11,6	19,2	30,6	44,2	64,2	81,6	114,6	201,3	113,4	53,5	8,3

$Rb_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t =	28,4	33,3	38,4	45,3	52,6	58,9	65,1	76,1	53,3	35,8	27,4
p =	4,3	6,8	9,7	16,3	26,9	41,7	59,9	112,2	28,8	8,0	4,1

$Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t =	29,2	41,0	47,0	53,8	60,2	75,0	66,2	58,8	51,6	43,1
p =	5,1	12,2	19,6	31,3	47,6	118,6	70,1	44,0	26,5	15,0

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t =	35,5	43,8	50,7	61,7	67,3	82,2	54,0	47,1	37,5
p =	5,7	11,8	19,3	41,2	58,7	140,9	25,0	15,5	7,2

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke läßt sich durch die Formel $\log p = a + b/T - c/T^2$ darstellen. Die Zahlenwerte für die Konstanten a, b, c sind nachstehend angegeben:

Salz	a	b	c
Kalium.	6,764	— 265,7	451350
Rubidium	3,740	1594	762740
Cäsium	8,164	— 1221	313270
Ammonium	7,600	— 843,4	388300

Aus den Tensionsmessungen wurden die Hydratationswärmen Q (für 1 Mol H_2O, dampfförmig) und die Affinitäten der Hydratation A (für 1 Mol H_2O, flüssig) berechnet. Für t = 50° ergeben sich folgende Werte:

Salz	p in mm	Q in kcal	A in kcal
Kalium.	41,2	14,0	0,52
Rubidium	23,0	14,3	0,89
Cäsium	24,0	14,4	0,86
Ammonium	18,5	14,8	1,03

Weitere Angaben über die vorstehenden Salze vgl. unten.

Einzelne Doppelsulfate

Lithium-Kobaltosulfat ist nicht bekannt.

Rammelsberg[57]) versuchte vergeblich, es aus den Lösungen der Komponenten herzustellen. Die von Calcagni und Marotta[882]) durchgeführte thermische Analyse in dem System $CoSO_4$—Li_2SO_4 (wasserfrei) zeigt, daß auch hier keine Doppelverbindung auftritt. Das *Zustandsdiagramm* ist in Fig. 104 wiedergegeben.

Aus kobaltreichen Schmelzen scheidet sich entlang CB $CoSO_4$ aus; der eutektische Punkt B (63% Li_2SO_4) liegt bei 595°. Aus Li_2SO_4-reichen Schmelzen scheiden sich entlang AB Mischkristalle des α-Li_2SO_4 ab, die bis zu 17% $CoSO_4$ (D) in fester Lösung aufnehmen können. Der normale Umwandlungspunkt des

Li_2SO_4 (585°) wird in den festen Lösungen bis 565° erniedrigt und bleibt in den Konglomeraten bei dieser Temp. konstant.

Natrium-Kobaltosulfat, $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, entsteht nach Koppel und Wetzel[643]) beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ bei 25°, sowie bei Kristallisation entsprechender Lösungen oberhalb ~ 17°; vgl. unten. Seine Zusammensetzung entspricht der des Astrakanits (= $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$). Die Bildungstemperatur wurde thermometrisch zu 17,3°, dilatometrisch zu 17,5° C festgestellt. Über den Beständigkeitsbereich neben Lösungen vgl. unten.

Aschan[1705]) schreibt dem von ihm durch Einwirkung von Kobaltmetall auf Natriumpersulfatlösung erhaltenen Salz die Zusammensetzung $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ zu und bezeichnet es als isomorph mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen. Die bisherigen Erfahrungen sprechen aber durchaus dagegen, daß ein solches Salz existiert.

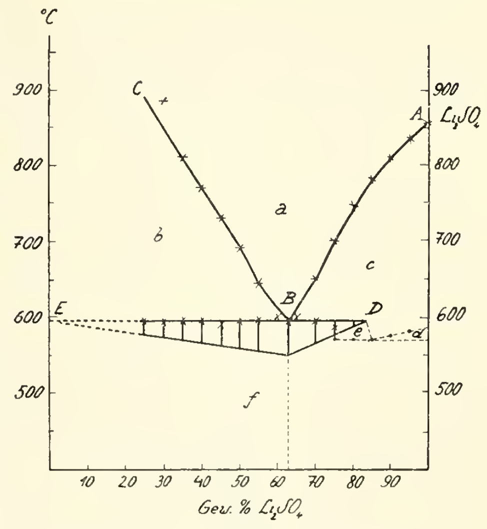


Fig. 104. System $CoSO_4$—Li_2SO_4 nach Calcagni, Marotta[882]).

Tabelle 145

Löslichkeit von $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ nach Koppel, Wetzel[643])

t° C	100 g Lösung enthalten		100 Mole Wasser lösen	
	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
20	17,58	16,43	3,09	3,15
25	17,06	15,70	2,95	2,97
30	15,98	14,93	2,70	2,74
35	15,72	14,54	2,62	2,64
40	14,87	14,22	2,46	2,53

Die **Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O** wurden von Koppel, Wetzel[643]) zwischen 0 und 40° und von Benrath[1775]) zwischen 60 und 100° untersucht. Ein Auszug aus den Zahlenergebnissen findet sich in Tab. 146; in den Figg. 105 u. 106 sind die Gleichgewichte graphisch dargestellt.

Unter x ist in Tab. 146 der Gehalt der gelösten wasserfreien Gesamtsalzmenge an Na_2SO_4 in Molprozenten angegeben, unter m ist die Anzahl von Molen Wasser, die auf ein Mol dieses Salzgemisches entfällt, verzeichnet.

Fig. 105, welche die Abhängigkeit der x-Werte (oder des gelösten Salzgemisches in Mol-Proz.) von der Temperatur wiedergibt, gestattet einen raschen Überblick über die in dem System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O herrschenden Lösungsgleichgewichte. F ist der kryohydratische Punkt, bei welchem neben der Lösung die Bodenkörper $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ und Eis gleichzeitig bestehen. Der Punkt wurde von Koppel und Wetzel thermometrisch zu — 4,5° bestimmt. P ist der kryohydratische Punkt im System $CoSO_4$—H_2O, der nach S. 341 bei

Literatur S. 508.

Tabelle 146

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O, von 0—40° nach Koppel und Wetzel[643]), von 60—100° nach Benrath[1775])

Temp. °C	100 g Lösung enthalten		100 Mole Wasser lösen Mole		Mole H_2O (m) auf 1 Mol gelöstes Salzgemisch		Bodenkörper
	g$CoSO_4$	gNa_2SO_4	$CoSO_4$	Na_2SO_4	x(Na_2SO_4)	m	(D = $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)
0	16,57	7,63	2,54	1,27	33,31	26,25	$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ +
5	17,46	9,60	2,77	1,67	37,61	22,52	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
10	17,90	11,73	2,94	2,11	41,78	19,80	(Kurve FG in Fig. 105).
18,5	16,87	16,97	2,96	3,25	52,34	16,10	
20	15,41	18,12	2,69	3,45	56,18	16,29	D +
25	10,62	23,26	1,86	4,46	70,57	15,82	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
30	6,01	28,67	1,07	5,54	83,81	15,13	(Kurve GK)
35	4,56	32,14	0,835	6,44	88,47	13,74	
40	4,73	31,79	0,864	6,34	88,06	13,98	D +
60	5,27	27,82	0,901	5,19	85,2	16,18	Na_2SO_4
75	6,90	28,75	1,246	5,66	82,0	14,48	(Kurve KL)
18,5	18,75	15,61	3,32	3,02	47,63	15,77	
20	19,30	15,10	3,41	2,92	46,13	15,80	
25	20,31	13,60	3,56	2,61	42,30	16,21	D +
30	21,66	12,05	3,79	2,30	37,68	16,43	$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$
35	22,76	10,43	3,95	1,98	33,39	16,86	(Kurve GE)
40	24,07	9,16	4,18	1,74	29,39	16,90	
60	33,85	4,11	6,34	0,839	11,70	13,93	D + $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (Kurve EC)
65	35,0	4,52	6,72	0,947	12,35	13,02	D +
75	32,95	6.60	6,33	1,37	17,95	13,07	$CoSO_4 \cdot H_2O$
100*)	20,15	15,15	3,62	2,97	45,15	15,21	(Kurve CA)

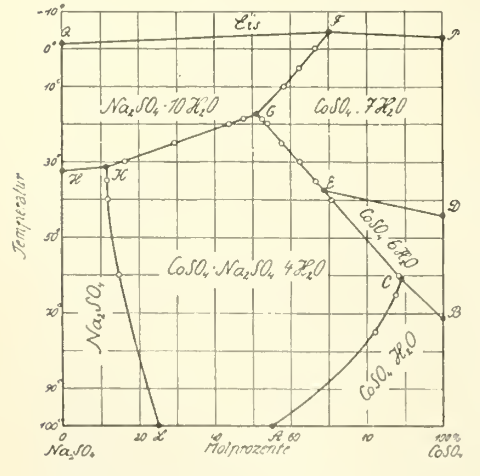


Fig. 105. System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O.

— 3° liegt, Q (— 1,2°) ist der kryohydratische Punkt im System Na_2SO_4—H_2O. Die Eiskurven FP und FQ sind mangels experimenteller Daten schematisch als Gerade gezogen.

Längs FG bilden die beiden Salze $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ den Bodenkörper. Die Bildungstemperatur des Doppelsalzes $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (G) ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Löslichkeitslinien in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, den Koppel und Wetzel thermometrisch und dilatometrisch ermittelt haben (17,4°, s. S. 349). Die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfat-10-Hydrates in Anhydrid (K) in Gegenwart von Doppelsalz wurde von Koppel und Wetzel thermometrisch

*) A. u. H. Benrath[1587]) erhielten für 100° infolge unvollständiger Einstellung des Gleichgewichtes ganz abweichende Löslichkeitswerte.

zu 31,4°, dilatometrisch zu 31,6° bestimmt, wieder in sehr gutem Einklang mit dem Schnittpunkt der Löslichkeitslinien. H, der Umwandlungspunkt von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ in Na_2SO_4-Anhydrid liegt bei 32,4°, die Linie HK ist schematisch als Gerade gezogen.

Die Umwandlungspunkte B und D sind der Löslichkeitskurve im System $CoSO_4$—H_2O S. 341 entnommen. Bei der Umwandlung von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ ist auf der Linie GC kein Knick zu bemerken, der Umwandlungspunkt E ist deshalb nicht genau bekannt. Fest steht nur, daß E oberhalb 35°

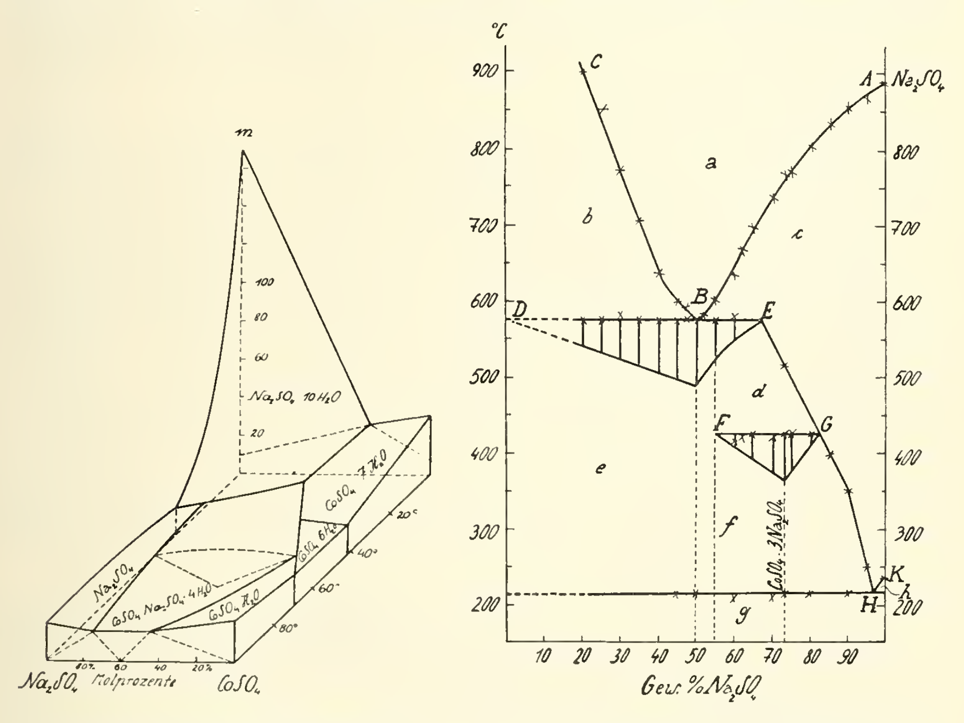


Fig. 106. System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O, Raummodell.

Fig. 107. System $CoSO_4$—Na_2SO_4 nach Calcagni, Marotta[882]).

liegt. Die Lage des Umwandlungspunktes C zeigt, daß die Umwandlungstemperatur von $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ in $CoSO_4 \cdot H_2O$ durch Na_2SO_4 sehr stark herabgedrückt wird. BC ist schematisch als Gerade gezogen.

Die Löslichkeitslinien der Fig. 105 entsprechen monovarianten 4-Phasen-Gleichgewichten aus Dampf, Lösung und 2 festen Stoffen. Die beiden Bodenkörper sind für jede Linie gegeben durch die Salze, deren Existenzgebiete (Felder) durch diese Linie getrennt werden.

Das Feld des Doppelsalzes $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, das bei etwa 17,5 beginnt und sich zunächst rasch verbreitert, wird später mit steigender Temperatur immer schmäler. Oberhalb 100° wird das Doppelsalz wahrscheinlich bald durch $CoSO_4 \cdot H_2O$ und Na_2SO_4 verdrängt.

Das Raummodell Fig. 106 gibt die Gleichgewichtsverhältnisse in dem System $CoSO_4$—Na_2SO_4—H_2O unter Berücksichtigung der Verdünnungen wieder (Koordinaten x—t—m); im Zusammenhang mit Fig. 105 ist eine nähere Erläuterung nicht erforderlich.

Literatur S. 508.

System $CoSO_4$—Na_2SO_4 (wasserfrei) wurde von Calcagni und Marotta[882]) durch thermische Analyse untersucht. Wegen der Zersetzlichkeit des Kobaltsulfates beim Erhitzen kommen für die Untersuchung nur Gemische mit mehr als 20% Na_2SO_4 in Betracht. Fig. 107 zeigt die Ergebnisse.

Entlang CB kristallisiert $CoSO_4$; vom eutekt. Punkt B (50% Na_2SO_4; 575°) bis A scheiden sich primär Mischkristalle von Na_2SO_4 mit höchstens 33% $CoSO_4$ ab, deren Maximalgehalt aber mit sinkender Temp. abnimmt. Zwischen 55 und 82% Na_2SO_4 (FG) tritt in den erstarrten Gemischen bei 425° ein thermischer Effekt auf, dessen Maximum bei der Zusammensetzung $CoSO_4 \cdot 3\,Na_2SO_4$ liegt, so daß die Bildung dieses „Kobalt-Vanthoffits" anzunehmen ist; die Reindarstellung der Verbindung konnte allerdings noch nicht durchgeführt werden.

Kalium-Kobaltosulfate:

$K_2Co(SO_4)_2$, wasserfrei, violett-karmesinrote Tetraeder, die an der Luft schnell Wasser anziehen und in das 6-Hydrat übergehen, isometrisch mit den Salzen der allgemeinen Formel $M^{II}SO_4 \cdot R^I_2SO_4$, worin M^{II} = Mg, Mn, Ni, R^I = K, Rb, Tl (Mallet[574])); vgl. Zustandsdiagramm K_2SO_4—$CoSO_4$, S. 353.

$K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ wird aus der Lösung der Komponenten erhalten; ferner auch durch Einwirkung von Kobaltmetall auf $K_2S_2O_8$-Lösung (Aschan[1461])).

Kristallographische, optische Daten und Dichte vgl. S. 347, weitere Angaben über diese Eigenschaften u. a. bei Murmann, Rotter[111]), Topsøe, Christiansen[201]), Schaefer, Schubert[973a]), Sénarmont[64]).

Der *Magnetismus* von Einzelkristallen in verschiedenen Richtungen und von Kristallpulver ist mehrfach gemessen worden; die Werte sind in Tab. 15, 16, S. 62, 63 zusammengestellt.

Die *Hauptdielektrizitätskonstanten* ε_1, ε_2, ε_3 besitzen nach Borel[409]) folgende Werte: $\varepsilon_1 = 8{,}46$, $\varepsilon_2 = 9{,}35$, $\varepsilon_3 = 10{,}71$. Der Winkel zwischen der Dielektrizitätsachse ε_1 und der kristallographischen Achse c ist $\chi = 0$.

Zersetzungsdrucke vgl. S. 347.

Löslichkeit s. unten.

$2\,CoSO_4 \cdot K_2SO_4$ wurde von Mallet[540b]) durch Schmelzen von Kalium- und Kobaltsulfat dargestellt. Oktaedrische Kristalle, isometrisch mit den Salzen von der Formel $2\,M^{II}SO_4 \cdot R^I_2SO_4$, worin M^{II} = Mg, Zn, Mn, Ni, R^I = K, Rb. Vgl. auch System $CoSO_4$—K_2SO_4 S. 353.

$2\,CoSO_4 \cdot 3\,K_2SO_4$ soll nach Gibbs, Genth[100]) und Sadtler[186]) existieren.

Löslichkeitsgleichgewichte im System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O

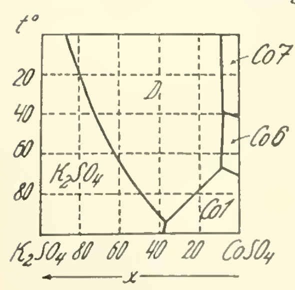


Fig. 108.
Polythermen im System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O nach Caven, Johnston[1485]) und Benrath[1906a]).

Die *Löslichkeit* des Doppelsalzes $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser wurde von Tobler[84]), Hauer[105]) und Benrath[1906a]) innerhalb eines größeren Temperaturintervalles gemessen. Die von Tobler angegebenen Zahlen sind infolge eines Rechenfehlers doppelt so hoch wie die der anderen Autoren. In Tab. 147, S. 353 sind die Werte von Tobler richtiggestellt (L = g wasserfreies Salz in 100 g Lösung).

Einen niedrigeren Löslichkeitswert bei 25° erhielt Locke[575]) (L = 11,4).

Die *Lösungsgleichgewichte* im System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O wurden von Caven, Johnston[1485]) bei 25°, von Benrath[1906a]) bei 0° und 39—100° untersucht. Tab. 148 und Fig. 108 enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 147. Löslichkeit von $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t° C =	0	12	15	20	25	30	35	40	49	60	80	
L =	8,0	11,5	12,3	14,1	15,6	17,1	17,8	19,6	22,4			(Tobler[84])),
L =				14,0				19,5		24,4	31,8	(Hauer[105])),
L =	7,8			13,4				19,0		24,5	32,3	(Benrath[1906a]).

Tabelle 148. Löslichkeitspolythermen im System $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O[1485, 1906a])
(Co7 = $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, Co6 = $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$, Co1 = $CoSO_4 \cdot H_2O$, D = $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; Bedeutung der Überschriften x und m vgl. S. 349)

t° C	g/100 g Lösung $CoSO_4$	g/100 g Lösung K_2SO_4	x	m	Bodenkörper
0	1,23	7,27	84,9	103,6	K_2SO_4 + D
25	3,14	11,55	76,6	54,6	K_2SO_4 + D
40	4,88	13,99	71,85	42,73	K_2SO_4 + D
55	8,15	15,75	63,4	29,6	K_2SO_4 + D
88	20,41	16,84	42,35	15,25	K_2SO_4 + D
0	20,3	2,45	9,70	29,55	Co7 + D
25	27,65	2,57	7,66	20,0	Co7 + D
39	33,0	2,87	7,2	15,5	Co7 + Co6 + D
46	33,15	3,45	8,48	15,10	Co6 + D
68	37,2	4,55	9,8	12,1	Co6 + Co1 + D
69	37,0	5,4	11,5	11,65	Co1 + D
80	31,49	10,11	22,21	12,41	Co1 + ,,
88	26,45	13,45	31,22	13,49	Co1 + ,,
94	23,05	15,27	37,2	14,5	Co1 + K_2SO_4 + D
100	24,67	17,8	39,1	12,18	Co1 + K_2SO_4

Das Doppelsalz $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist also zwischen 0° und 78° kongruent löslich und verschwindet oberhalb 90°.

System $CoSO_4$—K_2SO_4 (wasserfrei) wurde von Calcagni und Marotta[882]) durch thermische Analyse untersucht. Gemische mit weniger als 20% K_2SO_4 mußten bei der Prüfung ausscheiden, weil sie sich beim Schmelzen unter SO_3-Abgabe zersetzen.

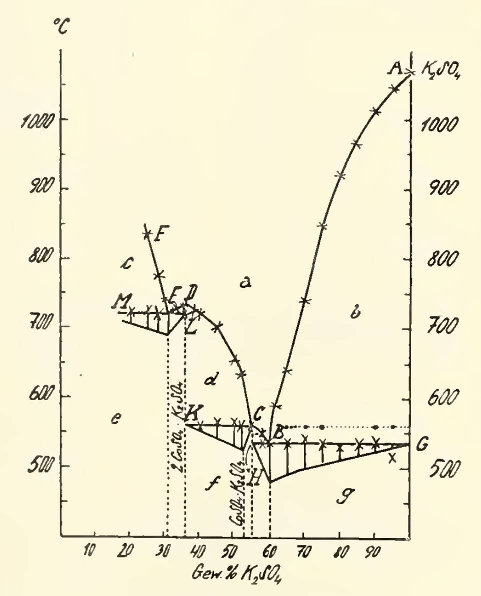


Fig. 109. System $CoSO_4$—K_2SO_4 nach Calcagni, Marotta[882]).

Aus Fig. 109 ist zu entnehmen, daß auf FE reines $CoSO_4$ kristallisiert. Der eutekt. Punkt E (31% K_2SO_4) liegt bei 725°. Entlang EDC kristallisiert $2\,CoSO_4 \cdot K_2SO_4$ (36% K_2SO_4), dessen kongruenter Schmelzpunkt D bei 736° liegt. Von C bis B scheidet sich das Doppelsalz $CoSO_4 \cdot K_2SO_4$ (53% K_2SO_4) ab, das aber (im Gegensatz zu $2\,CoSO_4 \cdot K_2SO_4$) nicht kongruent schmilzt, sondern bei 560° in $2\,CoSO_4 \cdot K_2SO_4$ und Schmelze C (55% K_2SO_4) zerfällt. Der eutekt. Punkt B (60% K_2SO_4) liegt bei 535°; er läßt sich bei allen Schmelzen zwischen 55 und 100% K_2SO_4 erkennen, was auf Fehlen von Mischkristallbildung deutet. Von B an steigt die Erstarrungskurve steil aufwärts bis A. Dem Zweig BA entspricht die Kristallisation des

Literatur S. 508.

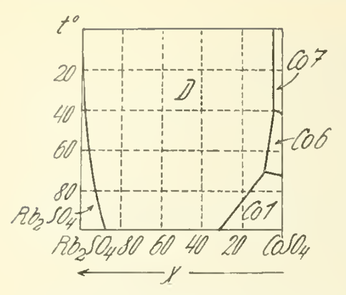


Fig. 110. Polythermen im System $CoSO_4$—Rb_2SO_4—H_2O nach Benrath[1948a]).

K_2SO_4, das zwischen seinem Schmelzpunkt (1060°) und der Linie bei 560° als α-K_2SO_4, unterhalb 560° als β-K_2SO_4-kristallisiert.

Rubidium-Kobaltosulfat, $Rb_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. *Dichte, kristallographische, optische Daten, und Dissoziationsdruck* vgl. S. 347, magnetische Suszeptibilität S. 63, sowie bei Rabi[1415]).

Die *Lösungsgleichgewichte* im System $CoSO_4$—$RbSO_4$—H_2O sind von Benrath[1906a]) untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 149 und in Fig. 110 wiedergegeben.

Tabelle 149

Löslichkeitspolythermen im System $CoSO_4$ — Rb_2SO_4 — H_2O

(Bedeutung der Abkürzungen und Überschriften wie in Tab. 148, S. 353, nur ist hier $D = CoRb_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$)

t° C	g/100 g Lösung Rb_2SO_4	g/100 g Lösung $CoSO_4$	x	m	Bodenkörper
0	3,25	1,89	50,0	216,5	D
25	6,81	3,96	50,0	97,2	D
44,5	11,04	6,38	50,0	55,5	D
60	14,6	8,45	50,0	39,1	D
69	16,8	9,73	50,0	32,45	D
88	22,35	12,96	50,0	21,45	D
100	25,57	14,88	50,0	17,28	D
25	33,54	0,26	98,7	28,85	Rb_2SO_4 + D
69	40,97	1,33	94,81	19,15	Rb_2SO_4 + D
100	47,17	4,21	87,6	12,31	Rb_2SO_4 + D
0	1,2	19,85	5,5	32,0	Co7 + D
25	2,47	27,63	4,93	20,71	Co7 + D
40	3,0	36,65	4,55	13,5	Co7 + Co6 + D
69	5,6	37,2	8,03	12,18	Co6 + Co1 + D
88	13,79	28,46	21,94	13,64	Co1 + D
100	19,10	25,35	30,42	13,13	Co1 + D

Cäsium-Kobaltosulfat, $Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Dichte, kristallographische, optische Eigenschaften und Dissoziationsdruck vgl. S. 347. Nach Locke[575]) lösen sich 41,88 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser von 25°.

Ammonium-Kobaltosulfate:

$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ wird aus der Lösung der Komponenten erhalten; durch Einwirkung von Kobaltmetall auf Ammoniumpersulfatlösung ist es von Aschan[1461]) hergestellt worden.

Dichte, kristallographische und optische Eigenschaften sind S. 347 angeführt. Die Dimensionen der 2 Moleküle enthaltenden monoklinen Elementarzelle sind: a = 9,23 Å, b = 12,49 Å, c = 6,23 Å (Halla und Mehl[1776]), vgl. auch Hassel[1416])). Weitere diesbezügliche Angaben bei Mitscherlich[6a]), Groshans[293]), Müller[86]), Sénarmont[64]), Perrot (vgl. [947])), Murmann, Rotter[111]), Schaefer, Schubert[973a])).

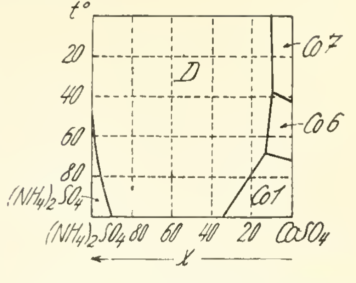


Fig. 111. Polythermen im System $CoSO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O nach Benrath[1906a]).

Magnetismus von Einzelkristallen nach verschiedenen Richtungen sowie von Kristallpulvern sind mehrfach untersucht worden; die Zahlenwerte findet man in Tab. 15 u. 16, S. 62 u. 63. Über das Verhalten von $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ im homogenen Magnetfeld vgl. Armstrong, Rodd[920]).

Die *Hauptdielektrizitätskonstanten* betragen nach Borel[409]) $\varepsilon_1 = 6{,}13$, $\varepsilon_2 = 5{,}78$, $\varepsilon_3 = 5{,}58$. Der Winkel zwischen ε_1 und der kristallographischen Achse c ist $\chi = 115^0$.

Zersetzungsdrucke, Hydratationswärmen vgl. S. 348.

Für die *Löslichkeit* L (= g wasserfreies Salz in 100 g Lösung) in Wasser werden folgende Werte angegeben:

t =	0	10	18	20	23	35	40	45	50	60	75	80	100	
L =	8,2	10,4	13,2		14,6	16,4	18,2	20,0	22,3	25,7	30,2			Tobler[84])
L =				14,9			20,8			25,6		33,0		Hauer[105])
L =	8,9			13,4			18,8			25,1		32,3	42,9	Benrath[1906a])

Kalmus, Harper, Savell[934]) fanden bei 23° L = 14,1, also ungefähr übereinstimmend mit dem Wert von Tobler. Weitere Angaben bei Locke[575]) und Bertisch[1316]).

Die *Lösungsgleichgewichte* im System $CoSO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O sind von Benrath[1906a]) untersucht worden. Tab. 150 und Fig. 111 enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 150

Löslichkeitspolythermen im System $CoSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O

(Bedeutung der Abkürzungen und Überschriften wie in Tab. 148 S. 353, nur ist hier D = $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$)

t° C	g/100 g Lösung		x	m	Bodenkörper
	$(NH_4)_2SO_4$	$CoSO_4$			
0	40,95	0,28	99,6	10,47	$(NH_4)_2SO_4$ + D
25	43,9	0,16	99,7	9,31	$(NH_4)_2SO_4$ + D
55	46,4	0,70	98,7	8,29	$(NH_4)_2SO_4$ + D
80	47,75	2,02	96,55	7,42	$(NH_4)_2SO_4$ + D
100	47,5	4,76	92,2	6,8	$(NH_4)_2SO_4$ + D
0	2,12	19,33	10,85	31,1	Co7 + D
25	2,76	27,23	10,63	19,78	Co7 + D
39	3,38	35,75	10,0	13,2	Co7 + Co6 + D
46	4,04	35,0	11,9	12,9	Co6 + D
55	4,14	34,02	12,5	12,95	Co6 + D
68	5,05	35,68	14,1	12,0	Co6 + Co1 + D
80	7,94	31,82	22,69	12,61	Co1 + D
100	12,48	26,58	35,5	12,71	Co1 + D

Wäßrige Lösung: Die *Dichte* einer Lösung von 12,64% wasserfreiem Salz beträgt 1,1055 (Quincke[291])), vgl. auch unter Lichtbrechung.

Lichtbrechungszahl n für eine Lösung mit 0,983 g H_2O/g Lösung (Dichte = 1,050) bei 20° nach Roberts[1212]):

λ =	0,5780	0,5461	0,5270	0,4958	0,4472	0,4082	0,3922	0,3780	0,3651	0,3535	0,3430 μ
n_{20} =	1,3439	1,3450	1,3458	1,3472	1,3502	1,3534	1,3550	1,3566	1,3582	1,3597	1,3614

Literatur S. 508.

n für eine Lösung von der Dichte d = 1,106 bei 23° nach Ingersoll[1102]):

λ =	0,6	0,8	1,0	1,25 μ
n_{23° =	1,3552	1,3505	1,3470	1,3432

Magnetische Drehung der Polarisationsebene s. S. 200.

Existenz des Doppelsalzes in der wäßrigen Lösung: Rouyer[1317, 1735]) bestimmte die Siedepunkte von Gemischen, die aus a ccm 2,5 mol. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und (100-a) ccm 2,5 mol. $CoSO_4$-Lösung zusammengesetzt waren. Die Abweichungen Δ von den additiv berechneten Siedepunkten sind nach Cornec, Urbain[921]) und Bourion, Rouyer[1108]) ein Maß für die Menge des in der Lösung vorhandenen Doppelsalzes.

Rouyer fand folgende Werte:

a =	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Δ =	0,081	0,168	0,218	0,236	0,250	0,234	0,209	0,140	0,069

Das Maximum der Abweichungen liegt also bei dem Molverhältnis $(NH_4)_2SO_4$: $CoSO_4$ = 1:1; es ist im Vergleich zu den Lösungen anderer Doppelsalze sehr scharf ausgeprägt; hiernach wäre Kobalt-Ammoniumsulfat in der Lösung selbst beim Siedepunkt nur wenig in seine Komponenten zerfallen.

$2\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 3\,CoSO_4$ entsteht nach Lachaud und Lepierre[388]) beim kurzen Schmelzen von CoO, $CoCO_3$ oder $CoSO_4$ mit dem 5—6fachen Gewicht NH_4HSO_4. Karmesinrote Würfeloktaeder, die beim längeren Erhitzen in $CoSO_4$ übergehen.

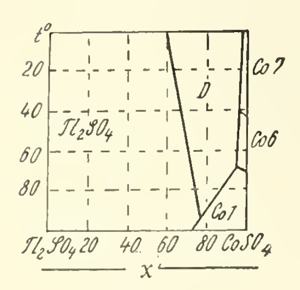


Fig. 112. Polythermen im System $CoSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O nach Benrath-Thiemann[1898a]).

Thallo-Kobaltosulfat, $Tl_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, wird durch Zugabe von überschüssigem $CoSO_4$ zu der bei 50° gesättigten Lösung von Tl_2SO_4 erhalten. Das Doppelsalz ist nur neben einer Lösung beständig, die wenigstens 1,5 Äquiv. $CoSO_4$ auf 1 Äquiv. Tl_2SO_4 enthält (s. Fig. 112). Tiefrote, klare Kristalle, die bei 155° wasserfrei werden und dann in der Hitze blau, nach dem Abkühlen rosaviolett gefärbt erscheinen (Benrath[1318])).

Dichte, kristallographische, optische Eigenschaften und Zersetzungsdruck vgl. Tab. 143, 144, S. 347, 348.

Die *Löslichkeitsgleichgewichte* im System $CoSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O sind von Benrath und Thiemann[1898a]) untersucht worden; die Ergebnisse sind in Tab. 151 und Fig. 112 wiedergegeben.

Kupfer-Kobaltsulfate existieren nicht. Die von v. Hauer[156]) und Jannettaz[285]) beschriebenen Doppelsalze sind tatsächlich Mischkristalle.

Diese Mischkristalle enthalten, wie der Kobaltvitriol 7 Mole H_2O, und nicht 5 Mole wie Kupfervitriol. Sie kristallisieren (im Widerspruch mit [156, 285])) in den Formen des Kobaltvitriols, also monoklin (pseudorhomboedrisch). Ihre Farbe wird mit steigendem Kupfergehalt immer mehr bläulich. Sie besitzen einen kräftigen Pleochroismus (orangegelb—rötlichviolett). Winkelmessungen und weitere kristallographische Angaben findet man bei Dufet[361]), Jannettaz[285]), Retgers[423]) (vgl. auch Boisbaudran[362])).

Der Existenzbereich der Mischkristalle im System $CuSO_4$—$CoSO_4$—H_2O wurde von Crockford und Brawley[1892]) durch Löslichkeitsmessungen bei 0°

Tabelle 151

Löslichkeitspolythermen im System $CoSO_4$—Tl_2SO_4—H_2O[1898a]) (Co7 = $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; Co6 = $CoSO_4 \cdot 6H_2O$; Co1 = $CoSO_4 \cdot H_2O$; D = $CoTl_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)
(Bedeutung der Überschriften s. Tab. 148)

t° C	g/100 g Lösung		x	m	Bodenkörper
	$CoSO_4$	Tl_2SO_4			
0	1,45	3,20	58,5	348,0	Tl_2SO_4 + D
25	3,17	6,0	63,2	155,6	Tl_2SO_4 + D
36	4,27	7,37	65,3	116,3	Tl_2SO_4 + D
50	7,37	11,3	68,0	64,5	Tl_2SO_4 + D
84,5	19,27	21,91	74,1	19,94	Tl_2SO_4 + D
0	20,4	2,40	96,5	31,5	Co7 + D
25	26,6	2,96	96,7	22,1	Co7 + D
36	28,79	3,67	96,23	19,41	Co7 + D
39,5	31,7	4,64	95,7	16,5	Co7 + Co6 + D
50	32,53	5,04	95,45	15,47	Co6 + D
69,5	37,3	7,48	94,2	12,0	Co6 + Co1 + D
78,5	32,62	14,67	87,85	12,21	Co1 + D
84,5	29,8	18,15	84,22	12,63	Co1 + D
94	24,4	25,9	75,5	13,2	Co1 + Tl_2SO_4 + D
100	23,09	28,47	72,49	13,07	Tl_2SO_4 — Co1

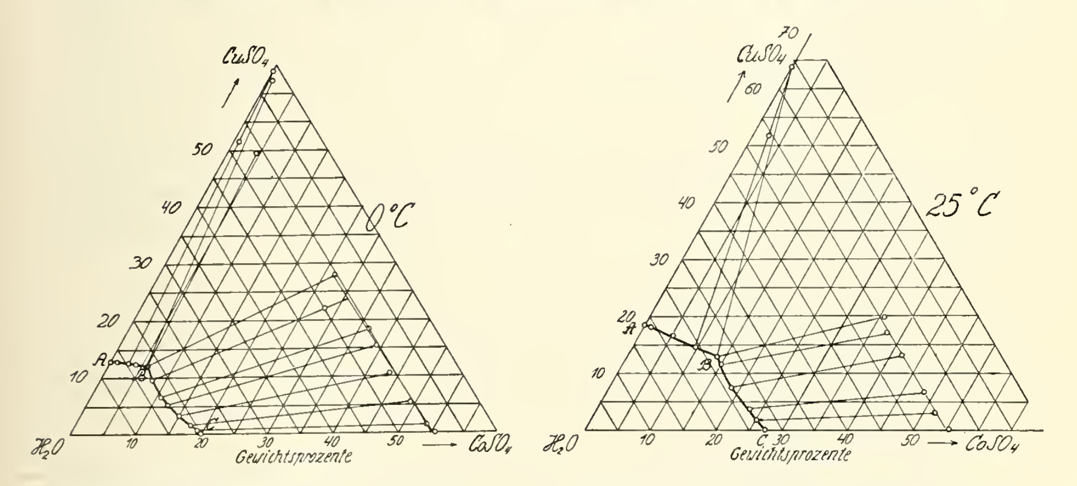


Fig. 113. System $CuSO_4$—$CoSO_4$—H_2O; Isotherme bei 0°[1892]).

Fig. 114. System $CuSO_4$—$CoSO_4$—H_2O; Isotherme bei 25°[1892]).

und 25° bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Figg. 113, 114 wiedergegeben. Längs AB bildet in beiden Figuren $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ den Bodenkörper, dann beginnt das Mischkristallgebiet, welches bis zu den höchsten $CoSO_4$-Konzentrationen reicht. Bei dem 4-Phasenpunkt B haben die gesättigten Lösungen folgende Zusammensetzungen:

Temp. ° C	Gewichtsprozente	
	$CuSO_4$	$CoSO_4$
0	11,90	5,93
25	12,91	13,80

Literatur S. 508.

Hydrazinium-Kobaltosulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot CoSO_4$, entsteht aus den konzentrierten Lösungen der Komponenten als rosaroter, kristalliner Niederschlag, von dem sich 1 Teil in 305,2 Teilen Wasser von 12° löst. In Ammoniak löst sich das Salz unter geringer Gasentwicklung, beim Kochen der Lösung fällt rotes $CoSO_4 \cdot 3\,N_2H_4$ (Curtius, Schrader[620]).

Äthylendiammonium-Kobaltosulfat, $C_2H_4(NH_3)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 4\,H_2O$, hell-rosa, trikline Kristalle, Achsenverhältnis a:b:c = 0,6018:1:0,3126 (Grossmann, Schück[650]).

Guanidinium-Kobaltosulfat, $(CN_3H_5)_2H_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$, kristallisiert aus den Lösungen der Komponenten in roten, wahrscheinlich monoklinen Kristallen (Canneri[1242]).

Pyridinium-Kobaltosulfat, $C_5H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot 4\,CoSO_4 \cdot 10\,H_2O$, roter kristallinischer Körper, geruchlos, gibt beim Stehen an der Luft kein Pyridin ab (Pincussohn[483b]).

Trimethylsulfonium-Kobaltosulfat, $[(CH_3)_3S]_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 8\,H_2O$, plattenförmige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kristalle. Alkohol fällt aus der konzentrierten wäßrigen Lösung das 6-Hydrat (P. Ch. und N. Rây[1487]).

Triäthylsulfonium-Kobaltosulfat, $[(C_2H_5)_3S]_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 10\,H_2O$, blaßrote, sehr hygroskopische Kristalle, in Wasser leicht löslich; beim Erwärmen schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser und verkohlt bei stärkerem Erhitzen, wobei Geruch nach $(C_2H_5)_2S$ auftritt (P. Ch. und N. Rây[1417]).

Tetraäthylphosphoniumverbindung vgl. P. Ch. und N. Rây[1588]).

Doppelsalze mit 2 Anionen.

Verbindungen von Kobaltosulfat mit Kupferhydroxyd wurden von Recoura[558]) und Mailhe[566]) durch Einwirkung von Kupferhydroxyd auf Kobaltsulfatlösung hergestellt. Je nach der Konzentration der Lösung, der Temperatur usw. ergaben sich die folgenden Salze:

$CoSO_4 \cdot 24\,CuO \cdot aq$, blaue Flocken[558]),

$CoSO_4 \cdot 3\,CuO \cdot aq$, blaßgrüne Flocken[558]),

$CoSO_4 \cdot 2\,CuO \cdot 6\,H_2O$, grüne, mikroskopische längliche, viereckige Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Salz des $NiSO_4$[566]).

$2\,CoSO_4 \cdot 3\,CuO \cdot 12\,H_2O$, kastanienbraune hexagonale Blättchen[566]), Konstitution bei A. Werner[698]).

$CoSO_4 \cdot 10\,H_2O \cdot Hg(CN)_2$ entsteht aus äquimolekularen Lösungen von $CoSO_4$ und $Hg(CN)_2$ in Form kleiner orangeroter Kristalle. Nach Überführungsversuchen wandert das $Hg(CN)_2$ wenigstens zum Teil mit dem Kobalt zur Kathode, während Schwefelsäure an die Anode geht. Das Kobalt ist also wahrscheinlich mit dem $Hg(CN)_2$ in komplexer Bindung vorhanden (Scagliarini, Bonini[1038]).

$CoK_2(SO_4)(BeF_4) \cdot 6\,H_2O$, $Co(NH_4)_2(SO_4)(BeF_4) \cdot 6\,H_2O$, monokline Kristalle, isomorph mit den Doppelsulfaten vom Schönittypus (Ray, Sarkar[1589]), vgl. $Co(BeF_4) \cdot aq$. S. 230 ([192]).

Polynäre Systeme mit $CoSO_4$

System $CoSO_4$—$CoCl_2$—H_2O: Die Löslichkeitsisotherme von 25° in diesem System ist von Längauer[1970]) untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 152 und in Fig. 115 wiedergegeben.

Literatur S. 508.

Tabelle 152

Lösungsisotherme von 25° im System $CoSO_4$ — $CoCl_2$ — H_2O (gekürzt).
(Bedeutung der Überschriften x und m vgl. S. 349)

g/100 g Lösung $CoSO_4$	$CoCl_2$	x	m	Bodenkörper
3,6	33,8	92,0	12,4	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
4,6	32,8	89,6	12,3	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + CoSO_4 \cdot 7H_2O$
6,1	26,8	84,0	15,2	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
9,6	20,3	73,8	18,3	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
16,4	9,45	40,8	23,0	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
22,5	3,0	13,7	24,7	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
25,4	0,8	3,5	24,2	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
26,8	0,0	0,0	25,5	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$

Reziprokes Salzpaar $CoSO_4 + K_2Cl_2 \rightleftarrows CoCl_2 + K_2SO_4$: Längauer[1970]) untersuchte die Löslichkeitsverhältnisse in diesem Salzpaar bei 25° und konstruierte unter Zuhilfenahme der schon bekannten Randsysteme $CoSO_4$—$CoCl_2$—H_2O (vgl. oben), $CoCl_2$—K_2Cl_2—H_2O (vgl. S. 264), $CoSO_4$—K_2SO_4—H_2O (vgl. S. 352) und K_2Cl_2—K_2SO_4—H_2O (Cornec, Hering[1294a])) die vollständige Isotherme von 25°. Sie ist in den Figg. 116, 117 graphisch dargestellt. Tab. 153, S. 360 enthält die wichtigsten, zur Konstruktion der Zweisalzlinien und Dreisalzpunkte notwendigen Werte.

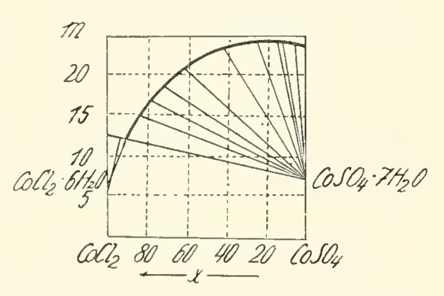


Fig. 115. System $CoSO_4$—$CoCl_2$—H_2O bei 25°[1970]).

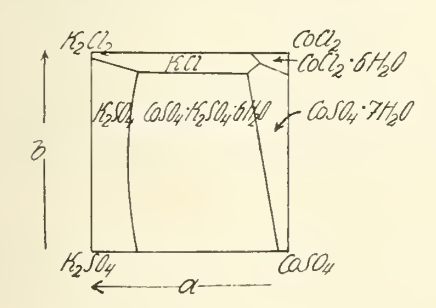


Fig. 116. Reziprokes Salzpaar $CoSO_4 + K_2Cl_2 \rightleftarrows CoCl_2 + K_2SO_4$ bei 25° nach Längauer[1970]).

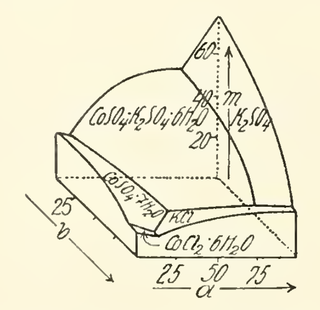


Fig. 117. Reziprokes Salzpaar $CoSO_4 + K_2Cl_2 \rightleftarrows CoCl_2 + K_2SO_4$ bei 25°, Raummodell nach Längauer[1970]).

Kobaltoselenit, $CoSeO_3$, ist wasserfrei und in Form von Hydraten bekannt.

$CoSeO_3$, wasserfrei, wird durch Einwirkung von SeO_2 auf CoO bei höherer Temperatur erhalten. Im allgemeinen entsteht es dabei in amorpher Form. Zur Herstellung in kristallisiertem Zustande erhitzt man CoO mit einem großen Überschuß an SeO_2 im geschlossenen Rohr auf 390°. Das SeO_2 schmilzt, das Selenit löst sich in der Schmelze und kristallisiert beim Erkalten aus. Von dem beigemengten SeO_2 wird es durch Behandeln mit absolutem Alkohol befreit.

Literatur S. 508.

Tabelle 153

Lösungsisotherme von 25° des reziproken Salzpaares

$CoSO_4 + K_2Cl_2 \rightleftarrows CoCl_2 + K_2SO_4$

(a = Mol.% Kaliumion im Mischungsverhältnis der Kationen, b = Mol.-% Chlorion im Mischungsverhältnis der Anionen, m = Mole H_2O auf 1 Mol Salzgemisch, D = $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)

Gewichtsprozente				a	b	m	Bodenkörper
Co	K_2	Cl_2	SO_4				
1,19	5,18	0,0	8,32	76,6	0,0	54,6	K_2SO_4 + D
1,19	5,3	1,40	6,46	77,7	22,4	54,0	
1,38	6,85	5,44	3,32	79,0	68,8	41,0	
1,90	8,40	8,62	1,92	77,0	85,8	31,0	
10,5	1,45	0,0	18,25	9,4	0	20,0	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + D
9,24	2,70	7,82	7,78	18,8	57,6	21,0	
16,7	0,0	17,9	2,85	0,0	89,5	12,3	$CoSO_4 \cdot 7H_2O + CoCl_2 \cdot 6H_2O$
15,85	1,43	18,85	2,2	6,0	91,2	12,2	
15,5	4,32	22,54	0,0	17,4	100,0	10,1	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + KCl
16,15	3,44	21,60	1,31	13,8	95,7	10,0	$CoCl_2 \cdot 6H_2O + CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + KCl
9,22	3,43	12,4	2,47	22,0	87,2	20,1	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + KCl + D
6,55	7,58	13,15	2,22	47,0	90,0	19,0	KCl + D
3,01	11,25	12,78	1,96	73,9	92,2	20,3	KCl + K_2SO_4 + D
1,97	12,68	12,75	1,56	83,0	91,6	20,2	KCl + K_2SO_4
0,91	12,77	12,15	0,73	91,5	95,7	22,5	

Lange, violette Prismen, die in Wasser unlöslich, in Säuren und Ammoniak löslich sind. An der Luft entsteht unter Wasseraufnahme alsbald das Dihydrat. Beim Erhitzen entweicht SeO_2 und es hinterbleibt Kobaltoxyd (Espil[821]).

$3CoSeO_3 \cdot H_2O$ entsteht nach Boutzoureano[337]) beim Erhitzen einer kalt bereiteten Lösung von $CoCO_3$ in seleniger Säure auf 200°. Violettes, aus monoklinen Kristallen bestehendes Pulver, in Wasser unlöslich, in Säuren löslich.

$CoSeO_3 \cdot 2H_2O$ fällt aus $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung durch SeO_3'' als violettes, in Wasser unlösliches kristallinisches Pulver (Nilson[214])).

Saure Kobaltoselenite:

$CoSe_2O_5$ entsteht nach Boutzoureano[337]) beim Erhitzen einer Lösung von $CoCO_3$ in viel überschüssiger seleniger Säure auf 225—250° im Einschmelzrohr, nach Nilson[214]) beim Verdampfen einer Lösung von $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$ in konzentrierter seleniger Säure. Violette, monokline Blättchen, in Wasser unlöslich, in Säuren löslich.

$Co(HSeO_3)_2 \cdot 2H_2O$ wird nach Boutzoureano[337]) beim Verdunsten einer Lösung von $CoCO_3$ in seleniger Säure an der Luft erhalten. Granatrote, monokline Kristalle, die sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung lösen. Bei 100° verlieren sie etwa 2 Drittel des Wassergehaltes und nehmen Rosafarbe an.

$CoSeO_3 \cdot 2SeO_2 \cdot H_2O$ entsteht nach Nilson[214]) aus einer Lösung von 1 Mol CoO und 4 Mol SeO_2 bei 60°. Rotviolette, mikroskopische Kriställchen.

Ammonium-Kobaltoselenit, $(NH_4)_2Co(SeO_3)_2$, wird erhalten, wenn man Kobaltoselenit (1 Mol) in einer konz. Lösung von Ammoniumazetat (2 Mole) und Ammoniumselenit (3 Mole) warm löst und dann abkühlen läßt. Kristallinisches, luftbeständiges, violettes Salz, rötlicher als Kobaltoselenit (Hahn, Meier[1106, 1320])).

Kobaltoselenat ist in Form mehrerer Hydrate bekannt, die mit den entsprechenden Hydraten der Sulfate von Co, Fe^{II}, Cu^{II} usw. isomorph sind. Man erhält die Kobaltoselenat-Hydrate, wenn man eine Lösung von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ in der berechneten Menge Selensäure oder die (längere Zeit gekochte)

Lösung von Kobaltoselenit in 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (Huff, McCrosky[1591])) kristallisieren läßt. Je nach der Kristallisationstemperatur bilden sich die folgenden Hydrate:

$CoSeO_4 \cdot 7\,H_2O$ entsteht bei 4—10° (Mitscherlich[13]), Topsøe[185]), Wyrouboff[335])). Große, weiche, monokline Kristalle; a:b:c = 1,1833:1:1,5451, β = 104°57′, D = 2,135 (Topsøe[185])). Das Salz geht an der Luft unter Wasserverlust sehr rasch in das 6-Hydrat über. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

$CoSeO_4 \cdot 6\,H_2O$, kristallisiert über 15° (Mitscherlich[13]), Wyrouboff[335])). Monokline Kristalle von der Farbe des isomorphen $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$; a:b:c = 1,3709:1:1,6815, β = 98°14′ (Topsøe[185, 201]), Wyrouboff[335])), Dichte = 2,175 (Topsøe[185])), = 2,32 (Woulf[410])). Brechungsexponenten für Natriumlicht: n_β = 1,5225, n_γ = 1,5227, 2 V = 7°13′ (Topsøe, Christiansen[201])). Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, in Wasser leicht löslich.

$CoSeO_4 \cdot 5\,H_2O$ kristallisiert nach Mitscherlich[13]) zwischen 30—40°, nach Topsøe[185]), Wyrouboff[335]) zwischen 50—60°. Triklin, nähere kristallographische Angaben bei Wyrouboff. Dichte = 2,512 (Topsøe[185])). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz luftbeständig, bei 50—60° verwittert es oberflächlich. In Wasser leicht löslich.

Basisches Kobaltoselenat, $4\,CoO \cdot 3\,SeO_3 \cdot H_2O$, entsteht nach Bogdan[411, 445]) bei 10—12stündigem Erhitzen von Kobaltoselenatlösung im Einschmelzrohr auf 100°. Rote, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Masse, die bei 210° noch kein Wasser verliert und sich bei 250° zersetzt.

Doppelsalze von Kobaltoselenat entsprechen der allgemeinen Formel $Me_2Co(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, worin Me = K, Rb, Cs, NH_4, Tl. Sie entstehen aus den Lösungen der Komponenten, das Thalliumsalz bei Anwendung eines Überschusses an Kobaltoselenat (Tutton[1016, 1107, 1154, 1488]), Lindsley, Dennis[1243])).

Die Salze sind durchwegs rubinrot (granatrot) gefärbt, sie besitzen ein gutes Kristallisationsvermögen und sind isomorph mit den entsprechenden Sulfaten. Die Dichten, kristallographischen und optischen Eigenschaften sind S. 347 angeführt.

Alle Salze sind luftbeständig, in Wasser löslich.

Die Zersetzungsdrucke p des Kalium- und Ammoniumdoppelsalzes wurden von Ferguson[1244]) bestimmt. Beim ersten Erhitzen wird ein ähnliches Verhalten wie bei den Doppelsulfaten (S. 347) beobachtet, später erfolgt Druckeinstellung streng umkehrbar. Die ersten Entwässerungsprodukte sind die Dihydrate:

Tabelle 154

Dampfdrucke (p) der Kobaltselenat-Doppelsalze

$K_2Co(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t = 26,1	33,0	42,5	48,5	61,2	68,2	43,8	28,4 °C
p = 21,4	33,5	58,5	79,9	148,5	199,2	62,4	26,8 mmHg

$(NH_4)_2Co(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

t = 27,0	34,1	41,5	56,3	65,6	68,4	71,1 °C
p = 3,4	5,9	10,3	29,7	53,1	64,8	75,5 mm Hg.

Nach v. Hauer[119]) verliert das Ammoniumdoppelsalz bei 100° 2 Mole Wasser. Über das Verhalten eines Kristalls des Ammoniumdoppelsalzes in einem homogenen Magnetfeld vgl. Armstrong und Rodd[920]).

$CoK_2(SO_4)(SeO_4) \cdot 6\,H_2O$ wird aus den Lösungen von Kaliumselenat und Kobaltsulfat oder von Kaliumsulfat und Kobaltselenat erhalten; isomorph mit den vorhergehenden Doppelselenaten und mit den Doppelsulfaten S. 346 (Gerichten[208])).

Literatur S. 508.

Kobaltotellurit, $CoTeO_3 \cdot H_2O$, wird aus einer Kobaltsalzlösung durch TeO_3'' als tief purpurblauer Niederschlag gefällt, der bei 300—400° ohne Farbenänderung unter Wasserverlust schmilzt. Eine Oxydation zu Tellurat findet dabei nur in sehr geringem Betrage statt (Lenher, Wolesensky[883])).

Kobaltonitrit, $Co(NO_2)_2$, ist trotz mancher Bemühungen noch nicht einwandfrei charakterisiert. Die Schwierigkeiten seiner Darstellung liegen darin, daß in Gegenwart von NO_2' Co^{II} erhebliche Neigung zum Übergang in die komplexen Co^{III}-Nitrite zeigt, wobei sowohl Luft als auch NO_2' selbst oxydierend wirken können.

Bei Umsetzung von $Ba(NO_2)_2$ mit $CoSO_4$ erhielten Lang[122]) und Hampe[137]) $Co(NO_2)$-Lösungen; die beim Verdampfen entstehenden Kristallisationen enthielten aber neben Co^{II} auch Co^{III}. — Nach Duval[1321]) soll bei Zusatz von Alkalinitrit zu Co-azetatlösung in Gegenwart von NH_4-azetat unter Schütteln oder Rühren mit Luftstrom wasserfreies $Co(NO_2)_2$ ausfallen; die Bildung soll begünstigt werden bei Zusatz von Alkohol, Aceton oder Ammoniak. Le Boucher[1612]) und Jiménez Herrera[1706]) konnten aber zeigen, daß unter den angegebenen Verhältnissen (Oxydation mit Luft!) stets Nitrite von Co^{III}-Amminen entstehen, während im H_2-Strom ein Niederschlag nicht gebildet wird. Weiter gibt Le Boucher[1322]) an, daß bei Einwirkung von N_2O_3 auf $CoCO_3$ in wäßrigem Pyridin selbst in H_2-Atmosphäre neben dem Nitrit eines Co^{II}-Pyridinkomplexes stets auch Nitrat entsteht; vgl. hierzu Co^{II}-Ammine, S. 438.

Doppelsalze von Kobaltonitrit

Kalium-Kobaltonitrit der Zusammensetzung $2\,KNO_2 \cdot Co(NO_2)_2 \cdot 1\text{—}{}^1/_3\,H_2O$, soll sich nach St.-Èvre[76]), Erdmann[160]) und Sadtler[186]) beim Versetzen von neutralen Kobaltsalzlösungen mit überschüssigem Kaliumnitrit abscheiden, nach Cuttica[1155, 1156]) entsteht es auch durch Einwirkung von Wasser auf verschiedene Tripelnitrite (s. unten).

Ferrari und Colla[1808]) stellten jedoch in Übereinstimmung mit Stromeyer[90]) fest, daß die Niederschläge aus neutralen Lösungen nicht einheitlich sind, sondern Gemische von Kaliumkobaltinitrit, $K_3Co(NO_2)_6$ mit Kobaltohydroxyd. Das letzte entsteht wahrscheinlich durch Hydrolyse von zunächst gebildetem Kobaltonitrit. Die gleichzeitig freiwerdende salpetrige Säure besorgt die Oxydation des restlichen Kobalts zur dreiwertigen Stufe.

Platokobaltnitrite vgl. bei Platin.

Kobalttripelnitrite sind in großer Zahl, hauptsächlich von Cuttica und Mitarbb.[1110, 1111, 1155, 1156]) hergestellt worden; sie enthalten alle den Komplex $[Co(NO_2)_6]''''$ und lassen sich einem der folgenden drei Typen zuordnen:

$$\left[Co(NO_2)_6\right]_2 \begin{matrix} Ca_2(Ba_2,\ Sr_2, Pb_2) \\ K_4(Rb_4,\ Tl_4,\ (NH_4)_4) \end{matrix}; \qquad \left[Co(NO_2)_6\right]_2 \begin{matrix} Zn(Cd,\ Hg) \\ K_6(Rb_6,\ Tl_6) \end{matrix};$$

$$\left[Co(NO_2)_6\right]_2 \begin{matrix} Ce(La, Pr, Nd, Y) \\ K_5(Rb_5,\ Tl_5) \end{matrix}.$$

Nach Bildung, Formel und Eigenschaften ähnliche Verbindungen kennt man auch von Ni^{II} und Fe^{II} (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 B 73).

Es scheint aber, als ob die Zusammensetzung aller gewonnenen Produkte nicht vollkommen sichergestellt wäre. In manchen Fällen dürften feste Lösungen vorliegen.

Literatur S. 508.

Man gewinnt die Tripelnitrite meistens, indem man Kobaltsalzlösung mit dem zweiten Metallsalz mischt und dann das entsprechende Alkalinitrit, oder auch ein Gemisch von Alkalisalz und Natriumnitrit zufügt. Die Produkte sind dunkelgrün, braun oder dunkelgelb, in Wasser meist schwer löslich; durch einen Überschuß von Wasser werden sie unter Bildung der Alkalikobaltnitrite mehr oder weniger rasch zersetzt.

Verbindungen der Zusammensetzung $\left[Co(NO_2)_6\right]\begin{matrix}K_2\\Ca(Sr,\ Ba)\end{matrix}$ wurden schon von Erdmann[160]) hergestellt.

Ferrari und Colla[1707, 1806]) bestimmten die Kristallstruktur der unten angeführten Stoffe röntgenographisch. Alle diese Salze kristallisieren regulär und sind sowohl untereinander wie mit den entsprechenden Nickelsalzen, wie schließlich auch mit Kaliumkobaltnitrit, $K_3Co(NO_2)_6$ isomorph. 1 Atom K kann demnach in dem Kaliumkobaltinitrit durch 1 Atom eines 2wertigen Metalles (Ca, Sr, Ba, Pb) ersetzt werden, ohne daß dadurch eine Änderung der Kristallstruktur verursacht würde. Dies hängt damit zusammen, daß das Kalium einerseits und die genannten zweiwertigen Metalle anderseits nahezu denselben Ionenradius besitzen. Für die Kantenlänge a der 4 Moleküle enthaltenden Elementarzellen und für die aus den röntgenographischen Daten berechneten Dichten D der Tripelsalze wurden folgende Werte gefunden:

	a	D
$K_2Ca[Co(NO_2)_6]$[1806])	10,17 Å	2,86
$K_2Sr[Co(NO_2)_6]$[1806])	10,23 Å	3,10
$K_2Ba[Co(NO_2)_6]$[1806])	10,45 Å	3,20
$K_2Pb[Co(NO_2)_6]$[1707])	10,52 Å	3,66

Das Salz $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$, welches schwarze bis schwarzgrüne Mikrokristalle bildet, ist in Wasser sehr schwer löslich und wird deshalb von Cuttica[1155]) zum analytischen Nachweis, von Bulli und Fernandes[1157]) zur quantitativen Bestimmung des Kaliums empfohlen.

Die Verbindungen $10\ KNO_2 \cdot Ni(NO_2)_2 \cdot 3\ Co(NO_2)_2$, grünlichgelb, $6\ TlNO_2 \cdot Ni(NO)_2)_2 \cdot Co(NO_2)_2$, dunkelrot, wurden von Cuttica, Carobbi[1110]) hergestellt.

Kobalt(2)-nitrat, Kobaltonitrat

existiert wasserfrei und in Form mehrerer Hydrate.

$Co(NO_3)_2$, wasserfrei

Darstellung. Durch Entwässerung der Kobaltnitrathydrate bei höherer Temperatur läßt sich das wasserfreie Salz nicht herstellen, weil mit dem Wasser immer auch nitrose Dämpfe entweichen und der Rückstand selbst bei sorgfältig geleiteter Entwässerung basisches Salz enthält (vgl. z. B. Schroeder, Steiner[735]), s. auch S. 371)). Ein Versuch, durch thermische Zersetzung von $Co(NO_3)_2 \cdot 9\ NH_3$ (vgl. S. 421) zu dem wasserfreien Kobaltnitrat zu gelangen, mißlang, weil sich auch in diesem Falle Stickoxyde entwickeln, bevor alles Ammoniak entwichen ist (Guntz, Martin[792])).

Man erhält $Co(NO_3)_2$ nach Guntz und Martin[753]), wenn man 6-Hydrat unter tropfenweisem Zusatz von HNO_3 eindampft, den entstehenden Syrup in konz. HNO_3 gießt, die Flüssigkeit entfernt und den unlöslichen Teil noch warm mit N_2O_5-haltiger HNO_3 behandelt.

Literatur S. 508.

Thermochemie des Kobaltnitrates und seines 6-Hydrates:

Tabelle 155

Für die *Bildungswärme* fand Thomsen[256]):

$Co + \frac{1}{2} O_2 + 2 HNO_3 \cdot aq = Co(NO_3)_2 \cdot aq + 84{,}54$ kcal,
$Co + O_2 + N_2O_4 + 6 H_2O (fl) = Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 121{,}97$ kcal*),
$Co + N_2 + 3 O_2 + 6 H_2O (fl) = Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 119{,}32$ kcal.

Die *Hydratationswärme* beträgt nach Guntz und Martin[753]):

$Co(NO_3)_2 + 6 H_2O (fest) = Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 8{,}20$ kcal,
$Co(NO_3)_2 + 6 H_2O (fl) = Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 16{,}84$ kcal.

Die *Lösungswärme* des wasserfreien Salzes in 280 Molen Wasser von 18° beträgt + 11,88 kcal (Guntz, Martin[753])), die des 6-Hydrates in 400 Molen Wasser ist — 4,96 kcal (Thomsen[238, 256])).

Neutralisationswärme: $\frac{1}{2} Co(OH)_2 + HNO_3 \cdot aq = \frac{1}{2} Co(NO_3)_2 \cdot aq + 10{,}55$ kcal (Thomsen[270a])).

Eigenschaften.

Blaßrosafarbenes Pulver, das sich bei 100—105° zu ersetzen beginnt (Guntz, Martin[753])). Das Molekularvolumen (M-V.) berechnet sich aus dem M.-V. von $Co(NO_3)_2 \cdot 6 NH_3$ (s. S. 421) unter der Annahme einer Raumbeanspruchung von 20 cm³ für jedes NH_3-Molekül zu M.-V. = 73,5, entsprechend einer Dichte D = 2,49 (Clark, Buckner[1073])). Lösungwärme s. Tab. 155. In fl. Ammoniak ist das Salz zu einer orangegelben bis rosafarbenen Flüssigkeit löslich (Guntz, Martin[753])).

Kobaltnitrat-Hydrate

$Co(NO_3))_2 \cdot 9 H_2O$ bildet unterhalb — 22° den beständigen Bodenkörper der gesättigten $Co(NO_3)_2$-Lösungen (vgl. S. 366).

$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ kristallisiert aus Kobaltnitratlösungen zwischen — 22 und + 55° (vgl. S. 366).

Rote säulen- oder tafelförmige Kristalle des monoklinen Systems, a:b:c = 1,172:1:1,925, β = 101° (Marignac[95])). Das Salz ist isomorph mit $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ und bildet mit diesen lückenlose Reihen von Mischkristallen[928a, 1709]). Dichte D = 1,883 (Clark, Buckner[1073])), $D_4^{25} = 1{,}872$ (Viana, Moles[1592])), D = 1,888 (Gossner[693])); ältere Angaben bei Bödeker[118]).

Der Dampfdruck p beträgt nach Lescoeur[459]) bei 20° p = 10, bei 60° p = 58 mm Hg.

Für die spezifische Wärme des festen Salzes zwischen Zimmertemperatur und 45° fanden Riesenfeld und Milchsack[922]) 0,3733 cal, die spezifische Wärme des geschmolzenen Salzes beträgt zwischen 99° und 64° 0,5007 cal, die latente Schmelzwärme 30,2 cal[922]) vgl. auch S. 367).

Der (kongruente) Schmelzpunkt liegt nach Ordway[112]) und Funk[512]) bei etwa 56°, nach Viana und Moles[1592]) bei 55,5°. Die Schmelztemperatur liegt bereits etwas außerhalb des stabilen Existenzgebietes des 6-Hydrates (vgl. S. 367); erhitzt man daher langsam, so erfolgt schon unterhalb des Schmelzpunktes die Umwandlung in 3-Hydrat und man erhält bei 56° eine gesättigte Lösung mit dem 3-Hydrat als Bodenkörper, das sich erst bei 62° wieder auflöst (Funk[512])). Die Schmelze wird bei der Entwässerung allmählich blau, dann grün (Ditte[251a])).

*) Diese Zahl bei Thomsen-Traube: Thermochem. Untersuchungen (Enke, Stuttgart 1906); im Original ist 123,33 angegeben.

Die magnetische Suszeptibilität des 6-Hydrates im festen und geschmolzenen Zustande wurde von Welo[1572]) untersucht. Die Resultate sind in Fig. 70, S. 235 wiedergegeben. Es gilt die Curie-Weißsche Beziehung $\chi_a (T-\Theta) = C$; für das feste Salz ist $C = 3{,}21$, $\Theta = -25$, für das geschmolzene Salz $C = 2{,}63$, $\Theta = +43$.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ des festen und geschmolzenen Hexahydrates wurde von Jakubsohn und Rabinowitsch[1245]) bestimmt. Das untersuchte Präparat wurde auf einen Wassergehalt von 36,07% H_2O getrocknet (dem 6-Hydrat entsprechen theoretisch 37,11% H_2O), um etwa unterhalb des Schmelzpunktes vorhandene flüssige Anteile zu entfernen. Dann schmolz man es im Elektrolysiergefäß vorsichtig und ließ es zu einem einheitlichen Kristallit erstarren. Tab. 156 und Fig. 118 enthalten die Messungsergebnisse.

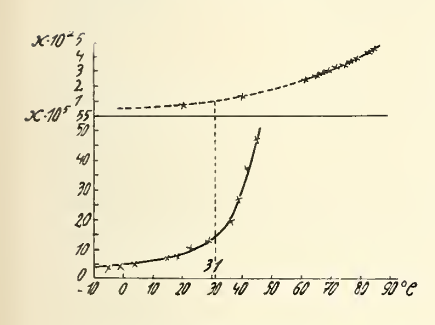


Fig. 118.
Spez. Leitfähigkeit von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ nach Jakubsohn, Rabinowitsch[1245]).

Tabelle 156
Spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ von $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, fest und geschmolzen, nach Jakubsohn und Rabinowitsch (Auszug).

Kristallit		Schmelze	
t °C	$\varkappa \cdot 10^5\ \Omega^{-1}$	t °C	$\varkappa \cdot 10^2\ \Omega^{-1}$
— 10	3,36	61,5	2,43
— 1	3,90	67,0	2,86
7,0	4,92	72,0	3,30
15,0	6,38	77,0	3,70
19,0	7,36	83,0	4,28
29,5	12,4	87,0	4,69
39,5	26,5		
42,0	37,1		
46,5	51,2		

Die Leitfähigkeitskurve des geschmolzenen Hydrates wurde mit der Formel $\log \varkappa = -0{,}40052 + 0{,}014135\,t$ auf den unterkühlten Zustand extrapoliert. In Fig. 118 ist die Kurve für die unterkühlte Schmelze gestrichelt.

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von festem Kristallit und unterkühlter Schmelze ergibt den Auflockerungsgrad α des Kristallgitters beim Schmelzen. Er beträgt etwa für 31° (25° unterhalb des Schmelzpunktes) $\alpha = 13{,}9 \cdot 10^{-3}$. Zwischen Auflockerungsgrad, Leitfähigkeit und Farbe eines Salzes besteht ein Zusammenhang insofern, als Leitfähigkeit und Auflockerungsgrad umso größer sind, je mehr das Salz im sichtbaren Teil des Spektrums absorbiert und je weiter die Absorption nach dem roten Licht fortgeschritten ist.

Wasserabgabe: Die bei der Entwässerung von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ entstehenden niederen Hydrate sind nachstehend behandelt. Über die vollständige Entwässerung vgl. S. 363. Durch Alkohole wird $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ im Gegensatz zu $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ nicht entwässert (Rakusin[1809, 1862])).

$Co(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ und $Co(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$. Es ist nicht ganz sichergestellt, welche von den $Co(NO_3)_2$-Hydraten außer 9- und 6-Hydrat existieren; nach Lescoeur[459]) und Funk[512]) ist es das 3-Hydrat, nach Clark, Buckner[1073]), Viana und Moles[1592]) das 2-Hydrat. Nach Schumpelt[1795a]) treten 4- und 2-Hydrat, jedoch nicht das 3-Hydrat im System $Co(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O als Bodenkörper auf. Sieverts und Petzold[1972]) nehmen auf Grund von Untersuchungen an anderen Metallnitraten an, daß das vermeintliche 3-Hydrat ein eutektisches Gemenge von 4- und 2-Hydrat sei.

Lescoeur fand, daß die Dampfspannung des 6-Hydrates bei isotherm geleitetem Wasserentzug bei 20° und 60° konstant bleibt, bis gerade die Zu-

Literatur S. 508.

sammensetzung des 3-Hydrates erreicht ist, dann tritt rasches Absinken der Dympfspannung ein und bei stärkerem Erhitzen findet neben weiterer Wasserabgabe auch Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxyden statt. Das 3-Hydrat soll auch bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zur Lösung des 6-Hydrates erhalten werden.

Nach Funk bildet das Trihydrat zwischen 55 und 91° den beständigen Bodenkörper im System $Co(NO_3)_2—H_2O$ (vgl. unten), es soll sich also z. B. abscheiden, wenn man das geschmolzene 6-Hydrat bei 70—74° verdunsten läßt.

Clark und Buckner erhielten jedoch bei dieser Arbeitsweise immer nur 2-Hydrat, welches nach Viana und Moles zwischen 70° und 100° ziemlich beständig ist. Die Entwässerung des 6-Hydrates zwischen 20 und 60° soll nach Viana und Moles zu einem Produkt der Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 \cdot 3{,}2\ H_2O$ führen, die monatelange Aufbewahrung über Schwefelsäure soll nach Clark und Buckner 2-Hydrat liefern.

Das 3-Hydrat bildet nach Funk große rhombische Tafeln, die bei 91° (kongruent) schmelzen und ohne gleichzeitigen Verlust an Stickoxyden kein Wasser abgeben.

Das 2-Hydrat hat nach Clark und Buckner das spezifische Gewicht 2,397. Viana und Moles fassen es als saures Kobaltorthonitrat $Co(H_2NO_4)_2$ auf; bei längerem Erhitzen auf 70—100° zersetzt es sich unter Verlust von N_2O_5, der Rückstand soll die Zusammensetzung $Co_3(NO_4)_2 \cdot 3{,}5\ H_3NO_4$ besitzen.

Löslichkeitsgleichgewichte in den Systemen $Co(NO_3)_2—H_2O$ und $Co(NO_3)_2—HNO_3—H_2O$

Die Löslichkeitsverhältnisse in dem System $Co(NO_3)_2—H_2O$ wurden von Funk[512]) untersucht, einzelne Löslichkeitsbestimmungen liegen auch von Wilcox und Bailey[1418]) vor, deren Zahlen in der folgenden Tabelle und in Fig. 119 mit × bezeichnet sind. Sie liegen etwas niedriger als die Zahlen von Funk.

Tabelle 157. Löslichkeit von Kobaltnitrat-Hydraten

Temp. °C	g $Co(NO_3)_2$ in 100 g Lösung	Mole H_2O auf 1 Mol $Co(NO_3)_2$	Bodenkörper
—14	29,49	24,32	Eis
—18	32,85	20,80	
—22	36,35	17,81	
—26	39,45	15,62	$Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$
—23,5	40,40	15,02	
—20,5	42,77	13,61	
—21	41,55	14,32	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
—10	43,69	13,11	
0	45,66	12,11	
15	47,7 ×	11,2 ×	
18	49,73	10,30	
20	49,3 ×	10,5 ×	
25	50,7 ×	9,9 ×	
30	52,8 ×	9,1 ×	
41	55,96	8,01	
56	62,88	6,00	
55	61,74	6,31	$Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ vgl. S. 365
62	62,88	6,00	
70	64,89	5,51	
84	68,84	4,61	
91	77,21	3,00	

Der kryohydratische Punkt B liegt bei —29°, der Umwandlungspunkt von 9- in 6-Hydrat (C) bei etwa —22°. Der Umwandlungspunkt D bei etwa 56° liegt unmittelbar unter dem Schmelzpunkt des 6-Hydrates (vgl. S. 364), die Schmelze des 6-Hydrates stellt daher einen metastabilen Zustand dar, eine übersättigte Lösung, aus der beim Stehen das 3-Hydrat ausfällt. Nach Riesenfeld und Milchsack[922]) sind in der Schmelze unmittelbar über dem Schmelzpunkt etwa 13% des 6-Hydrates in Trihydrat und Wasser zerfallen.

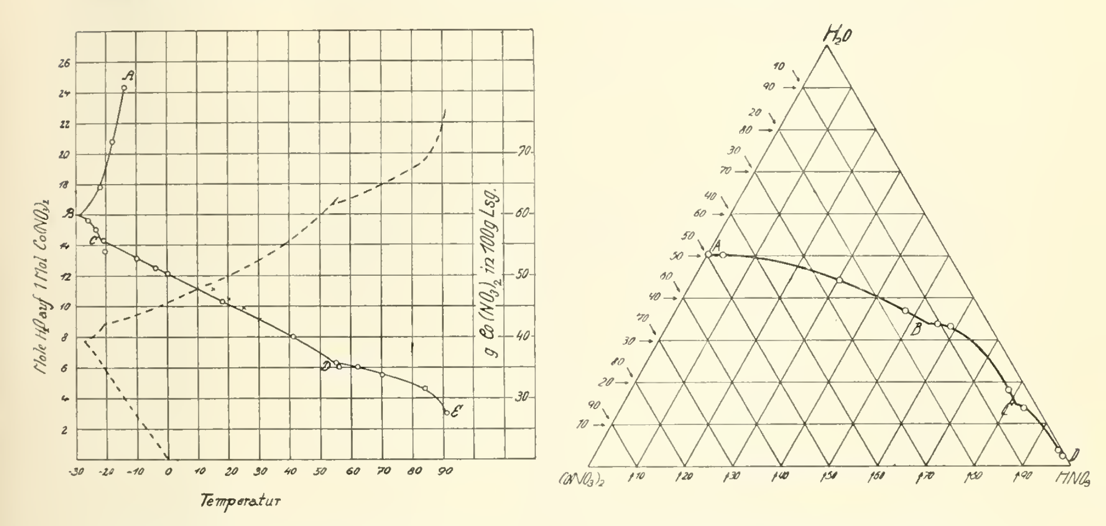


Fig. 119. System $Co(NO_3)_2$—H_2O [512, 1418]).

Fig. 120. System $Co(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O bei 20° nach Schumpelt[1795a]).

Im **System $Co(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O** untersuchte Schumpelt[1795a]) die Lösungsgleichgewichte bei 20° C. Abweichend von Funk erhielt er kein Trihydrat, sondern Tetra- und Dihydrat als Bodenkröper. Nach Sieverts, Petzold[1972]) dürfte Funk ein eutektisches Gemisch von Tetrahydrat-Dihydrat als Trihydrat angesehen haben.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen von Schumpelt sind in Tab. 158 und in Fig. 120 wiedergegeben.

Tabelle 158

Lösungsisotherme von 20° C im System $Co(NO_3)_2$ — HNO_3 — H_2O

g/100 g Lösung HNO_3	g/100 g Lösung $Co(NO_3)_2$	Bodenkörper
—	49,67	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Kurve A—B)
3,00	46,84	
30,11	25,68	
47,44	15,56	
55,78	10,38	$Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Kurve B—C)
58,72	8,16	
78,16	3,82	
83,5	2,68	$Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Kurve C—D)
95,72	0,61	
97,19	0,45	

Über das System $Co(NO_3)_2$—$CoCl_2$—H_2O s. S. 374.

Literatur S. 508.

Wässrige Lösung von Kobaltnitrat

wird außer durch Lösen des Kobaltnitrates und seiner Hydrate durch Lösen von Kobaltmetall, Kobaltoxyden, -hydroxyden oder von Kobaltkarbonat in Salpetersäure erhalten.

Die Lösung ist auch in konzentriertem Zustande rot gefärbt. Auch Säuren (außer den Halogenwasserstoffsäuren) bewirken keinen Farbenumschlag in blau (vgl. z. B. Mellon, Foster[1745a]), sowie S. 207).

Dichte von Kobaltnitratlösungen.

Tabelle 159

nach Franz[197])		nach Jones[690, 636])		
g $Co(NO_3)_2$ in 100 g Lösung	$D^{17 \cdot 5}/_{4^0}$	g $Co(NO_3)_2$ in 100 g Lösung	Mole $Co(NO_3)_2$ im Liter	$D^{17 \cdot 5}/_{4^0}$
2	1,0171	2,673	0,150	1,0229
4	1,0354	5,34	0,299	1,0427
6	1,0537	12,35	0,747	1,1067
8	1,0714	16,60	1,045	1,1513
10	1,0891	22,57	1,495	1,2116
12	1,1079	28,50	2,000	1,2847
14	1,1266			
16	1,1474	nach Heydweiller[1049])		
18	1,1697			$D^{18}/_{4^0}$
20	1,1919	4,42	0,25	1,0351
24	1,2397	8,55	0,50	1,0714
28	1,2908	16,02	1,0	1,1421
32	1,3450	22,8	1,5	1,2127
36	1,4026	28,5	2,0	1,2818
40	1,4638	33,9	2,5	1,3497

$D^{25}/_{4^0}$ nach Wagner[350])

g Äquiv. $Co(NO_3)_2$/Lit.	= 0,125	0,250	0,500	1,000
% $Co(NO_3)_2$	= 1,14	2,26	4,42	8,56
$D^{25}/_{4^0}$	= 1,0064	1,0154	1,0338	1,0696

Weitere Messungen der Dichte bei Fouqué[174]), Traube[449a]), Jones und Pearce[691]), Cabrera[960]).

Temperatur des *Dichtemaximums* nach Dreyer[749]). Angegeben ist unter δ die Differenz zwischen der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser (3,96⁰) und der Temperatur des Dichtemaximums der Kobaltnitratlösung von p Gewichtsproz.

p	= 0,377	0,767	1,528	1,847
δ	= 0,56	1,17	2,32	2,83
$\varepsilon = \delta/p$	= 1,48	1,53	1,52	1,53

Das Verhältnis $\varepsilon = \delta/p$ ist also nahezu unabhängig von p. Weiteres vgl. bei Tammann[1475]).

Für die ***spezifische Zähigkeit*** (η/η_{H_2O}) bei 25⁰ fand Wagner[350]) folgende Werte:

g Äquiv. $Co(NO_3)_2$/Lit:	1	0,5	0,25	0,125
η/η_{H_2O} :	1,1657	1,0754	1,0318	1,0180

Dampfdruckerniedrigung (Δp) des Wassers bei 100° durch gelöstes Kobaltnitrat nach Tammann[312]):

$g\ Co(NO_3)_2/100\ g\ H_2O$ =	15,38	25,83	34,66	52,61	69,87	87,22	121,42
Δp(mmHg) =	31,3	60,1	82,1	144,3	207,8	268,1	358,4

Gefrierpunkte Δ von Kobaltnitratlösungen nach Jones und Mitarbb.[621, 691, 636]).

Mole $Co(NO_3)_2$/Lit. =	0,075	0,149	0,299	0,448	0,747	1,046	1,345	1,495	2,000
Gefrierpunkt =	−0,352	−0,685	−1,388	−2,198	−3,935	−6,025	−8,418	−9,811	−17,50
Mol. Erniedr. =	4,72	4,58	4,65	4,87	5,28	5,76	6,26	6,55	8,75

(Prozentgehalt der benutzten Lösungen ist aus Tab. 159 zu ersehen)

Weitere Messungen bei Funk S. 366.

Lichtabsorption vgl. S. 208.

Lichtbrechung bei 18° nach Limann[1074]) (vgl. auch Heydweiller[1211])):

(n = Brechungsexponent der Lösung, n_0 = Brechungsexponent des Wassers, m = Äquiv. $Co(NO_3)_2$ im Liter).

m	$10^5 (n - n_0)$ für die Linien			
	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,5	702	708	724	745
1	1371	1384	1416	1450
2	2679	2707	—	—
4	5187	5243	—	—
5	6413	6473	—	—

Molekularrefraktion nach Lorenz-Lorentz $R_D = 23,07$.

Dispersion $\delta_{D\alpha} = (\delta_{nD} - \delta_{n\alpha})/m = 12,5$; $\delta_{\gamma D} = (\delta_{n\gamma} - \delta_{nD})/m = 70$.

Brechungsexponenten n bei 20° nach Roberts[1212]).

(λ = Wellenlänge in μ, q = g Wasser in 1 cm³ Lösung, s = spez. Gewicht der Lösung):
q = 0,980 s = 1,078 (0,091 g $Co(NO_3)_2$/g Lsg.)

λ =	0,5893	0,4200	0,4000	0,3800	0,3600	0,3500
n_{20^0} =	1,3572	1,3620	1,3639	1,3663	1,3692	1,3705

Brechungsexponenten einer Lsg. von 29,2% $Co(NO_3)_2$ (D_{23^0} = 1,308) bei 23° nach Ingersoll[1102]):

λ =	0,6	0,8	1,0 μ
n_{23^0} =	1,3892	1,3835	1,3796

Magnetische Drehung der Polarisationsebene s. S. 200.

Magnetismus. Die Ergebnisse einer Reihe von Messungen an $Co(NO_3)_2$-Lösungen von Jaeger, Meyer[473]), Liebknecht, Wills[521]), Quartaroli[961, 996]), Trümpler[980]) und Foëx[1065]) sind bereits bei „Kobaltatom", Tab. 17, S. 64 mitgeteilt. Nach Quartaroli[955a]) hat eine Lösung von 0,38% $Co(NO_3)_2$ die Suszeptibilität $\chi_{Lsg} = 0$. Cabrera, Jimeno, Marquina[960]) fanden, ebenso wie einige andere Autoren die molare Suszeptibilität χ_{mol} bei 18—25° von der Konz. abhängig:

% $Co(NO_3)_2$ =	0,51	0,81	1,09	1,74	2,23	2,48	4,97	5,53	17,3
$\chi_{mol} \cdot 10^6$ =	10076	10203	10305	10399	10345	10375	10500	10273	10270

Die Änderung von χ mit der Temp. hat außer Foëx[1065]) (s. oben) auch Chatillon[1469]) untersucht; er fand für eine Lösung von 9,4% $Co(NO_3)_2$ Gültigkeit des Curie-Weissschen Gesetzes (vgl. Tab. 17, S. 64):

t °C =	11	19	39	81	105,5	128
$\chi_{Lsg} \cdot 10^6$ =	+ 4,95	4,81	4,46	3,89	3,60	3,36
$\chi_{Co(NO_3)_2} \cdot 10^6$ =	59,6	58,1	54,4	48,3	45,2	42,7

Literatur S. 508.

Weitere Angaben bei Plessner[354]), Vaillant[638]), Philipp[909]).

Für HNO_3-haltige Lösungen mit 0,81% $Co(NO_3)_2$ und a Molen HNO_3/Mol $Co(NO_3)_2$ geben Cabrera u. a.[960]) folgende Werte bei 25—28° an:

a =	0	1,84	6,8	19,5	30,0	55,4	106,1
$\chi_{mol} \cdot 10^6$ =	10051	10131	10186	10156	10160	10080	9990

Angaben über χ acetonischer $Co(NO_3)_2$-Lösungen bei Quartaroli[961]).

Elektrische Leitfähigkeit. Tab. 160 enthält Werte für das Äquivalent-Leitvermögen Λ in Ω^{-1} für die Verdünnungen v in Litern/g Äquival. $Co(NO_3)_2$:

Tabelle 160

Äquivalent-Leitvermögen nach						
Heydweiller[1049])		Franke[442])		Jones[690, 641])		
v	Λ_{18^0}	v	Λ_{25^0}	Λ_{25^0}	Λ_{0^0}	Λ_{35^0}
0,2	23,30	1		67,1	38,5	80,1
0,25	(29,9)	4		84,15	46,3	101,1
0,33	37,6	8		90,2	49,6	109,0
0,5	46,2	16		96,35	52,6	116,4
1	58,0	32	99,8	—	—	—
2	66,2	64	105,1	107,0	57,5	129,0
		128	108,9	—	—	—
		256	112,8	115,0	61,6	139,5
		512	115,9	115,0	61,7	139,5
		1024	118,6	—	—	—

Messungen des Leitvermögens bei 50 und 65° bei West, Jones[761]); weitere Zahlen bei Banks, Righellato, Davies[1844]).

Für den Temperaturkoeffizienten C (Definition s. S. 246) der Leitfähigkeit geben Jones und Mitarb.[641, 690, 691]) folgende Werte an:

v	$10^4 \cdot C$ (0 — 15°)	$10^4 \cdot C$ (25—35°)
16	299	209
128	306	209
1024	308	217

Die ***Hydrolyse*** des Kobaltnitrates in wäßriger Lösung wurde von Kullgren[880]) nach der Methode der Inversionsgeschwindigkeit untersucht. In der folgenden Tabelle ist der Hydrolysegrad h in Prozenten der freien Säure zur Gesamtsäure angegeben:

v (Liter/g Äquiv.):	8	32
t = 85,5°	h = 0,00328	0,0152
t = 100°	h = 0,0048	0,0154?

Chemische Eigenschaften: Beim Erhitzen von n/1- bis n/5-$Co(NO_3)_2$-Lösung mit Wasserstoff unter starkem Druck (200—250 Atmosph. Enddruck) auf 200 bis 360° scheidet sich ein violettgrauer, metallisch glänzender, mikrokristallinischer Niederschlag eines Kobaltoxydes ab, das etwas weniger Sauerstoff enthält als der Formel Co_2O_3 entspricht. In einem Falle wurden größere tetraedrische Kristalle erhalten. Der Nitratrest des Salzes wird über 300° fast vollständig zu Stickstoff reduziert (Ipatiew, Zrjagin[833]) und Muromtzew[1708])).

Literatur S. 508.

Verbindungen von Kobaltnitrat mit organischen Stoffen:

Tri-Glykol-Kobaltnitrat, $[Co \cdot 3\,C_2H_4(OH)_2](NO_3)_2$, wird erhalten, wenn man $Co(NO_3) \cdot 6\,H_2O$ mit Äthylenglykol zur Syrupdicke eindampft und dann bei 0° über H_2SO_4 im Vakuum kristallisieren läßt, oder auch, indem man die entsprechende Kobaltbromidverbindung (S. 283) mit $AgNO_3$ umsetzt.

Tiefrote, sehr hygroskopische Kristalldrusen, die bei 52° schmelzen und in ihren sonstigen Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen von Kobaltchlorid und -bromid ähneln (Grün, Boedecker[762]).

Tri-Propylenglykol-Kobaltnitrat, $[Co \cdot 3\,CH_3 \cdot C_2H_3(OH)_2](NO_3)_2$ rubinrote Flocken, nicht kristallisierbar[762]).

Pinakon-Verbindung: $\left[Co \cdot 3 \begin{array}{c}(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH \\ | \\ (CH_3)_2 \cdot C \cdot OH\end{array}\right](NO_3)_2 + 2\,H_2O$, rotviolette, gut ausgebildete monokline Kristalle, Schmelzpunkt 130°, in Wasser, Alkoholen, Aceton leicht, in Chloroform schwer löslich.

Über Schwefelsäure wird 1 H_2O unter Bildung des rosafarbenen Monohydrates abgegeben (Grün, Boedecker[762]).

Lösungen von $Co(NO_3)_2$ in organischen Flüssigkeiten.

Kobaltnitrat ist in verschiedenen organischen Flüssigkeiten löslich. Da es aber schwierig ist, reines wasserfreies Kobaltnitrat herzustellen, so beziehen sich die vorliegenden Untersuchungen meist auf die Lösungen der Hydrate des Kobaltnitrates in den organischen Flüssigkeiten, also auf wasserhaltige Lösungen. Die Lösungen sind durchwegs rot.

Methylalkohollösung, Beständigkeit im zerstreuten Tageslicht, Sonnenlicht und Ultraviolettlicht vgl. Mellon, Foster[1745a]).

Äthylalkohollösung: Das Absorptionsspektrum wurde von Houston und Mitarb.[813, 875, 892a]) untersucht. Beständigkeit am Licht vgl. [1745a]).

Acetonlösung: Absorptionsspektrum[813, 875, 892a]). Beständigkeit am Licht[1745a]). Die magnetische Suszeptibilität ist nach Quartaroli[961]) größer als in wäßriger Lösung. Elektrisches Leitvermögen und dessen Spannungseffekt bei Bauer[1693]).

Acetonitrillösung: Dutoit und Friederich[495]) fanden für die molekulare Leitfähigkeit von 1 Mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 30,8 l bei 25°: $\mu = 24{,}6$, für 1 Mol $Co(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ in 11,2 l: $\mu = 19{,}5$, in 44,4 l: $\mu = 24{,}2$ rec. Ohm.

Isoamylalkohollösung ist weinrot und wird durch HCl blau (Curtis, Burns[981])).

Methylacetatlösung: Von einem möglichst weitgehend entwässerten Kobaltnitrat (mit geringem Gehalt an basischem Salz) lösen sich nach Schröder und Steiner[754]) beim Siedepunkt des Lösungsmittels 16,4%. Für die Siedepunktserhöhung der Lösungen wurden folgende Zahlen gefunden:

g Salz in 100 g Methylazetat	Siedepunktserhöhung	Mol.-Gew. (ber. f. $Co(NO_3)_2 = 183$)
0,39	0,083	98,6
1,27	0,213	123,3
2,23	0,335	137,3
2,73	0,388	145,7

Literatur S. 508.

Die Werte deuten also auf eine starke Dissoziation des Nitrates in der Lösung. Wegen des Gehaltes an basischem Salz sind die Zahlen aber nicht einwandfrei.
Pyridinlösung: Lichtbeständigkeit vgl. Mellon, Foster[1745a]).

Basische Kobaltnitrate, durch Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltnitratlösung erhalten, werden von Winkelblech[26]) und Habermann[281]) beschrieben. Die angegebenen Formeln $6\,CoO \cdot N_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ und $4\,CoO \cdot N_2O_5 \cdot 6\,H_2O$ entsprechen wohl Zufallswerten und nicht definierten Verbindungen. Das Röntgenogramm eines durch Fällung erhaltenen basischen Kobaltnitrates ist bei Feitknecht[1976]) zu finden.

Doppelsalze von Kobaltnitrat.

Das Kobaltnitrat hat ein geringes Bestreben mit anderen Metallnitraten Doppelverbindungen zu bilden. Man kennt bis jetzt Doppelsalze mit Kupfernitrat, Thoriumnitrat und den Nitraten dreiwertiger Metalle. Mit Nickelnitrat und Mangannitrat bestehen ununterbrochene Reihen von Mischkristallen, aber keine Verbindungen (Hasselblatt[928a]), Rakowski, Peschkowa[1709])).

Kupfer-Kobaltnitrat, $6\,Cu(NO_3)_2 \cdot Co(NO_3)_2 \cdot 42\,H_2O$, wurde von Wilcox und Bailey[1418]) durch Löslichkeitsbestimmungen im System $Cu(NO_3)_2$—$Co(NO_3)_2$—H_2O bei 14⁰ festgestellt. Das schmutzigblaue Salz schmilzt bei etwa 17⁰ und wird durch Wasser zerlegt. Die Lösung, aus der es kristallisiert, ist schön violett gefärbt.

Tabelle 161

Löslichkeitsgleichgewichte im System $Cu(NO_3)_2$—$Co(NO_3)_2$—H_2O nach Wilcox, Bailey[1418]) (Auszug).

Temperat. ⁰ C	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-Proz.		Bodenkörper
	$Cu(NO_3)_2$	$Co(NO_3)_2$	
14⁰	52,5	—	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
	47,0	5,9	
	45,6	11,1	
	41,5	14,0	Doppelsalz
	38,4	16,7	
	36,5	19,0	
	34,1	22,8	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
	5,2	44,3	
	—	47,5	
20⁰	55,6	—	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
	49,4	10,8	
	45,0	16,7	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
	33,7	24,5	
	13,1	38,9	
	—	49,3	
30⁰	61,4	—	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$
	45,7	16,5	
	37,9	22,2	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
	9,2	44,7	
	—	52,7	

In Fig. 121 ist die Isotherme von 14⁰ dargestellt. In den Isothermen von 20⁰ und 30⁰ tritt das Doppelsalz nicht mehr auf, da es schon bei 17⁰ schmilzt.

Thorium-Kobaltnitrat, $CoTh(NO_3)_6 \cdot 8\,H_2O$, kristallisiert aus der salpetersauren Lösung der Komponenten in schwach rotviolett gefärbten, sehr hygroskopischen Kristallaggregaten (Meyer, Jacoby[559])).

Literatur S. 508.

Kobalt-Wismutnitrat, $[Bi(NO_3)_6]_2Co_3 \cdot 24\,H_2O$, zuerst von Urbain und Lacombe[601]) erhalten; rote, zerfließliche Kristalle, isomorph mit den Doppelnitraten der seltenen Erden. $D^{16} = 2{,}48$; Smp. (kongr.) = 58°. 1 Liter Salpetersäure (d = 1,325) löst bei 16° 546,7 g (Hydrat) oder 0,3090 Mole Salz (Jantzsch[848])).

Doppelsalze mit Nitraten der seltenen Erden, $[Me^{III}(NO_3)_6]_2Co_3 \cdot 24\,H_2O$, werden mit Ausnahme des Gadoliniumsalzes aus der sauren oder neutralen Lösung der Komponenten gewonnen. Das Gadoliniumsalz kristallisiert wegen seiner Löslichkeit in Wasser nur aus der stark salpetersauren Lösung.

Die hellrot bis bordeauxrot gefärbten Salze bilden eine isomorphe Reihe und sind durchwegs durch sehr gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet. Sie kristallisieren trigonal-skalenoedrisch.

Fig. 121.
System $Co(NO_3)_2$—$Cu(NO_3)_2$—H_2O bei 14° nach Wilcox, Bailey[1418]).

Die wichtigsten Eigenschaften der Salze sind in Tabb. 162, 163 nach den Untersuchungen von Jantzsch[848]) zusammengestellt. Das Lanthankobaltnitrat wurde bereits von Damour und Deville[106]), das Ceriumdoppelsalz von Lange[124]) und Zschiesche[180]) hergestellt.

Tabelle 162
Eigenschaften der Doppelnitrate $Co_3M^{III}_2\,(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$

Metall Me	Dichte $D^{0°}/_{4°}$	Molekular-volumen	Schmelz-punkt	1 Liter Salpetersäure (D = 1,325) löst bei 16° g Salz	Mole Salz
Lanthan	2,131	765,5	101,8	109,2	0,0669
Cerium	2,157	757,5	98,5	103,3	0,0632
Praseodym	2,176	751,1	97,0	129,9	0,0794
Neodym	2,195	748,0	95,5	151,6	0,0923
Samarium	2,237	739,2	83,2	342,7	0,2072
Gadolinium	2,315	720,5	63,2	451,4	0,2706

Die Absorptionsspektren der Salze untersuchten Pearce und Harris[1710]).

Tabelle 163
Löslichkeit (L) von $Co_3Pr_2(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$ und $Co_3Nd_2(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$ in Wasser nach Prandtl und Ducrue[1323])
(L = g Salzhydrat/100 g Lsg.)

$Co_3Pr_2(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$ t° C	L	D (ges. Lsg.)	$Co_3Nd_2(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$ t° C	L	D (ges. Lsg.)
15	67,6	1.62	15	68,3	1,65
30	70,8	1,65	30	72,4	1,68
45	74,3	1,69	45	76,6	1,72
60	78,8	1,72	60	81,1	1,77

Pyridinium-Kobaltonitrat, $3\,C_5H_6N\,NO_3 \cdot Co(NO_3)_2$, wird durch Eindampfen der Lösung der Komponenten in Form roter luftbeständiger Kristalle erhalten (Pincussohn[483b])).

Literatur S. 508.

Weitere Doppelverbindungen

Kobaltnitrat-Cuprioxyd, $Co(NO_3)_2 \cdot 3\,CuO \cdot 3\,H_2O$, nach Werner[698]) als Hexolsalz, $Cu_2(OH)_4Cu\langle{}^{OH}_{OH} \cdot Co(NO_3)_2$ aufzufassen, entsteht durch Einwirkung von $Cu_4O_3(OH)_2$ (nicht $Cu(OH)_2$ oder CuO) auf Kobaltnitratlösung. Grüne monokline Blättchen, untermischt mit hexagonalen; isomorph mit $4\,CuO \cdot N_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ (Gerhardtit) (Mailhe[566])), ferner mit den entsprechenden Verbindungen der Nitrate von Mn, Zn, Cd, Ni mit Kupferoxyd (Werner[698])).

Kobaltnitrat-Mercurioxyd, von Mailhe[554]) durch Einwirkung von HgO auf konzentrierte Kobaltnitratlösung erhalten, existiert in zwei verschiedenen Hydraten: $CoO \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, kleine rote monokline Prismen und $CoO \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 4\,H_4O$, rotes Pulver, aus monoklinen Prismen und hexagonalen Lamellen bestehend. Wasser zersetzt die Salze.

Kobaltnitrat-Mercuricyanid: $Co(NO_3)_2 \cdot 2\,Hg(CN)_2 \cdot 7\,H_2O$ wurde von Nylander[113]) aus den Lösungen der Bestandteile erhalten.

Im System $Co(NO_3)_2$—$CoCl_2$—H_2O existiert nach Cuvelier[1777]) keine Verbindung zwischen den Komponenten; von den Isothermen bei 20° mögen einige Werte angeführt werden:

100 g Lösung enthalten	g $CoCl_2$	—	1,85	5,76	6,71	12,01	13,55	18,84	28,94	35,1
	g $Co(NO_3)_2$	49,75	48,24	44,93	44,02	40,68	38,30	27,19	9,34	—
Bodenkörper		$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$				$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$			

Kobalto-hypo-phosphit, $Co(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$, entsteht beim Eindunsten der Lösung von Kobalthypophosphit, die entweder durch Lösen von frisch gefälltem $Co(OH)_2$ in H_3PO_2 (Rose[15])), oder durch Umsetzung zwischen Bariumhypophosphit und $CoSO_4$ erhalten wird (Wurtz[50])).

Rote Oktaeder und Würfeloktaeder, die an der Luft verwittern (Rose[15])). Die Kristalle gehören nicht dem regulären, sondern dem tetragonalen System an $a:c = 1:0{,}9892$ bzw. 0,9812, opt. einachsig positiv mit schwacher Doppelbrechung (Stevanović[604]), Beckenkamp[606a])). Dichte $D^{18,5}/_{4^\circ} = 1{,}809$ (Clarke, Nye[250])). Bei 100° läßt sich das Salz ziemlich unzersetzt entwässern, ja sogar noch weiter erhitzen, ohne rasche Zersetzung zu erleiden (Wurtz[50]), Ephraim, Rosenberg[1001])). Beim Glühen entweichen Wasser, Wasserstoff und Phosphorwasserstoff (meist nicht selbstentzündlich) und es hinterbleibt Kobaltphosphat und -phosphid (Rammelsberg[199])).

Calcium-Kobalto-hypo-phosphit, $2\,Ca(H_2PO_2)_2 \cdot Co(H_2PO_2)_2 \cdot 2\,H_2O$, wurde von Rose[16]) durch Kochen von Calciumhypophosphit mit überschüssigem Kobaltoxalat erhalten. Rote, schnell verwitternde Oktaeder.

Kobaltophosphit, $CoHPO_3 \cdot 2\,H_2O$, scheidet sich ab, wenn man Kobaltsalzlösungen mit Ammoniumphosphit versetzt (Rose[14])), oder eine Lösung von $CoCO_3$ in wäßrigem PCl_3 evtl. nach vorhergehendem Neutralisieren erhitzt (Rammelsberg[166])).

Roter, lufttrocken blaßrot gefärbter Niederschlag (Rose[14])), der über Schwefelsäure 1 Mol, bei 250° 2 Mole Wasser verliert und dann schön blau wird. Beim Glühen vollzieht sich unter Feuererscheinung wahrscheinlich folgende Zersetzung: $7\,CoHPO_3 = 7\,H + CoP + 3\,Co_2P_2O_7$ (Rammelsberg[166])).

Kobaltophosphit-Doppel-(Komplex-)Salze. Lösungsgemische von Kobaltsalz und phosphoriger Säure geben auf Zusatz von Alkalilauge zunächst einen

Literatur S. 508.

schwachen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Lauge vollkommen löst. Die Lösung zeigt nicht die üblichen $Co^{\cdot\cdot}$-Reaktionen, z. B. treten weder mit Alkalikarbonat, noch mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon Fällungen ein (Vanino[520a]). Das Kobalt ist in der Lösung also komplex gebunden, und zwar sehr wahrscheinlich in Form eines phosphithaltigen Anions, dem nach der Zusammensetzung der nachstehend angeführten Salze die Formel $[Co_3(HPO_3)_4]''$ zukommen dürfte.

Die festen Doppelsalze werden erhalten, wenn man in eine eisgekühlte, konzentrierte Lösung von Kalium- oder Ammoniumphosphit tropfenweise kaltgesättigte $CoSO_4$-Lösung bis zum Auftreten eines bleibenden amorphen Niederschlages einträgt. Die von diesem abgetrennte Lösung scheidet nach kurzem Stehen die hellroten kristallinischen Doppelsalze ab. Diese haben die Zusammensetzungen $K_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 32\,H_2O$ bzw. $(NH_4)_2[Co_3(HPO_3)_4] \cdot 18\,H_2O$. Ein Natriumsalz konnte nicht erhalten werden (Rosenheim, Frommer, Händler[1346c])).

Kobalto-subphosphat, $CoPO_3 \cdot 4\,H_2O$, fällt aus $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen (Überschuß) auf Zusatz von Na_2PO_3-Lösungen. Rosa gefärbtes, kristallinisches Salz, in Wasser fast unlöslich, verliert bei 110° C 3 Mole Wasser (Drawe[319])).

Natrium-Kobaltosubphosphat, $Na_2Co(PO_3)_2 \cdot aq$, scheidet sich aus verdünnten Lösungen von Kobaltsalz und überschüssigem Natriumsubphosphat bei 0° ab. Hellrosa, mikroskopische, sechseckige Tafeln, die über H_2SO_4 41,1% H_2O verlieren, dunkelviolett werden und dann noch 1,5 Mole H_2O enthalten. Beim Erhitzen über freier Flamme wird die Substanz zunächst tief blau und geht dann plötzlich in eine schwarze gesinterte Masse über (Drawe[319])).

Kalium-Kobaltosubphosphate: $K_2Co(PO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$ bildet sich bei Umsetzung heißer $Co^{\cdot\cdot}$ und K_2PO_3-Lösungen als zuerst blaue dann rosa kristallinische Masse, die beim Erhitzen erst blau, dann schwarz wird und schließlich vor dem Gebläse eine blaue Schmelze liefert (Bansa[424])).

$3\,K_2H_2(PO_3)_2 \cdot CoH_2(PO_3)_2 \cdot 15\,H_2O$ entsteht bei Umsetzung von $Co^{\cdot\cdot}$- und $KHPO_3$-Lösungen in hellrosa rhombischen Kriställchen, die über H_2SO_4 unter Wasserverlust blau werden. Bei 100° wird das Salz wasserfrei, doch beginnt bereits bei dieser Temperatur Oxydation, die mit steigender Temperatur zunimmt. Bei 200—300° färbt sich die Masse schwarz und gibt schließlich in der Glühhitze eine violette Schmelze (Bansa[424])).

Kobalt(2)-phosphate, Kobaltophosphate

Kobalto-ortho-phosphate

Tertiäres Kobalto-ortho-phosphat existiert wasserfrei und in Form von Hydraten.

$Co_3(PO_4)_2$, wasserfrei, wird durch Erhitzen des 8-Hydrates auf 200° erhalten. Dichte $D^{25}/_{4^0} = 2{,}587$, Mol.-Vol. = 141,8. Gegen trockenes NH_3-Gas ist das Salz selbst unter Druck vollkommen beständig (Birk, Biltz[1263])).

$Co_3(PO_4)_2$-Hydrate. Zwei Hydrate sind sichergestellt, nämlich 8-Hydrat und 2-Hydrat.

Das 8-Hydrat entsteht beim Fällen von Kobaltsalzlösungen mit Natriumphosphat. Es ist zunächst flockig, wird aber nach längerem Verweilen unter der Fällungsflüssigkeit kristallin (Birk, Biltz[1263])). Dasselbe Salz erhält man

---

Literatur S. 508.

beim Fällen von $Co(H_2PO_4)_2$-Lösung mit Alkohol (Reynoso[70]). Ein käufliches Salz (Sächsisches Kobaltoxyd P.K.O.) war ebenfalls das 8-Hydrat (Reitler[107]).

Roter Niederschlag, $D^{25}/_{4^0} = 2{,}769$, Mol.-Vol. = 184,6 (Birk, Biltz[1263]), in Phosphorsäure mit roter, in Ammoniak mit bräunlicher Farbe löslich, aus der ammoniakalischen Lösung fällt Alkohol ein blaues Amin (vgl. S. 422).

Das 2-Hydrat bildet sich beim Erhitzen von $CoHPO_4 \cdot aq$ mit Wasser auf 250°, oder beim Behandeln von $Co(NH_4)PO_4 \cdot 6\ H_2O$ mit kochendem Wasser (Debray[120]), Chancel[130])).

Unbestimmte Hydrate. Reynoso[70]) erhielt beim mehrstündigen Erhitzen von Kobaltpyrophosphat mit Wasser auf 280° rosenrote, beim Erhitzen violett werdende Oktaeder von Orthophosphat unbekannten Wassergehaltes. Nach Ephraim, Rossetti[1593]) bilden sich rechteckige, tafelförmige Kristalle bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf festes $CoCO_3$ oder beim Erwärmen von saurer Kobaltphosphatlösung. Der Wassergehalt der Kristalle wurde nicht bestimmt. Es scheint sich aber um ein niederes Hydrat, vielleicht um das 2-Hydrat zu handeln.

Über Kobaltphosphat — erhalten durch Fällung von Kobaltsalz mit Natriumphosphat — als Malerfarbe vgl. Salvétat[117]), Eibner[1182]).

Sekundäres Kobalto-ortho-phosphat, $CoHPO_4 \cdot aq$ entsteht (mit 1,5 H_2O) beim Kochen der Lösung von $CoCO_3$ in Phosphorsäure oder beim Kochen der Lösung von $Ca(H_2PO_4)_2$ mit der eines Kobaltsalzes (Debray[120]). In kristallisierter Form (mit 2,5 H_2O) erhält man das Salz nach Bödeker[87]) beim längeren Digerieren von $Co_3(PO_4)_2 \cdot aq$ mit einer Lösung der gleichen Menge $Co_3(PO_4)_2 \cdot aq$ in möglichst wenig Salzsäure. Ephraim und Rossetti[1593]) erhielten die kristallisierte Form durch Einwirkung von Phosphorsäure auf festes $CoCO_3$; von dem gleichzeitig gebildeten tertiären Salz wird durch Schlämmen getrennt.

Violettrote, kugelig gruppierte, zarte Kristallblätter (Bödeker[87]), nadelförmige Kristalle (Ephraim, Rossetti[1593]).

Primäres Orthophosphat, $Co(H_2PO_4)_2$, ist in fester Form noch nicht dargestellt; es bildet sich neben tertiärem Salz beim mehrstündigen Erhitzen von Kobaltpyrophosphat mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 280°; die das primäre Salz enthaltende Lösung hinterläßt beim Eindunsten eine gummiartige Masse (Reynoso[70]).

Doppelsalze von Kobalt-ortho-phosphat

Natrium-Kobalto-ortho-phosphate:

$NaCoPO_4$ wird beim Zusammenschmelzen von Natriummeta- oder -pyrophosphat mit überschüssigem Kobaltoxyd mit oder ohne NaCl als Flußmittel erhalten, ferner beim Zusammenschmelzen von Kobalt-ortho-phosphat mit Chlornatrium. Rhombische Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Natrium-Zinkphosphat. Dichte $D^{20°} = 3{,}6$ (Ouvrard[320]).

$Na_4Co(PO_4)_2$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Natriumortho- oder -pyrophosphat mit wenig Kobaltoxyd. Isomorph mit dem entsprechenden Zinksalz. $D^{20°} = 2{,}5$ (Ouvrard[320]).

$Na_4H_2Co_3(PO_4)_4 \cdot 8\ H_2O$ scheidet sich aus der blauen Lösung ab, die man bei 15—20 Tage langem Digerieren von gefälltem Kobaltphosphat mit überschüssiger Natrium-Hydrophosphatlösung bei 80° erhält. Blaue, abgeplattete Kristalle (Debray[120]).

Literatur S. 508.

Kalium-Kobalto-ortho-phosphate:

$KCoPO_4$ entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie das entsprechende Natriumdoppelsalz bei Anwendung der Kaliumphosphate[320]), sowie beim Erhitzen von Co-Phosphaten mit viel K_2SO_4 auf 800—1000°. Blaue mikroskopische spitzige oder blättchenförmige Kristalle (Grandeau[304])), rhombische Prismen von der Dichte 3,5 (Ouvrard[320])).

$K_6Co_3(PO_4)_4$ wird beim Schmelzen von Kobaltoxyd mit überschüssigem Kaliummetaphosphat erhalten. Rosafarbene, monokline Prismen, Dichte $D^{20°} = 2,9$ (Ouvrard[320])).

Ammonium-Kobalto-ortho-phosphate:

$(NH_4)CoPO_4 \cdot 6\,H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Kobaltsalzlösung mit überschüssigem Ammoniumphosphat oder mit Na_2HPO_4 und NH_4Cl in der Kälte. Zunächst bildet sich ein blauvioletter gallertartiger Niederschlag, der beim Digerieren mit der Fällungsflüssigkeit kristallinisch wird.

Rosenrote mikroskopische, meist X-förmige Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit den Ammoniumdoppelphosphaten von Mg, Fe, Mn, Ni. Beim Erhitzen mit Glycerin verliert das Salz Wasser und färbt sich unter Beibehaltung seiner Kristallform blau. Die Reaktion kann zum Mikronachweis des Kobalts dienen (Behrens-Kley[933]), vgl. auch Debray[120]), Chancel[130])).

$(NH_4)CoPO_4 \cdot 1\,H_2O$ wird wie das 6-Hydrat, jedoch beim Arbeiten in der Siedehitze erhalten (Debray[120])); es entsteht auch beim Erhitzen von Roseokobaltammin-pyro-phosphat mit H_2O im geschlossenem Rohr bei 225° (Porumbaru[268])). Violett gefärbt, kristallinisch, läßt sich unzersetzt bis 110° erhitzen, beim Glühen bildet sich $Co_2P_2O_7$. $(NH_4)CoPO_4 \cdot H_2O$ dient zur quantitativen Bestimmung des Kobalts (Dakin[531]), Brand[338]), Schoeller, Powell[969])) und auch zu seiner Trennung von Nickel (Dirvell[251]), Schoeller, Powell[969])).

$(NH_4)CoPO_4 \cdot (NH_4)H_2PO_4 \cdot 4\,H_4O$ bildet sich nach Debray[120]) beim 7—8tägigen Digerieren des vorigen Salzes mit einer konzentrierten Lösung von primärem Ammoniumphosphat. Rosenrote, in Wasser unlösliche Kristalle.

Zink-Kobalt-ortho-phosphat, $3\,Zn_3(PO_4)_2 \cdot Co_3(PO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ soll sich nach Gentele (Gentele-Buntrock, Lehrb. d. Farbenfabrikation [3. Aufl. 1906, Braunschweig] II, 317) aus Lösungen von Kobalt- und Zinksalzen auf Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat abscheiden. Dunkelblauer, rotstichiger Niederschlag, in Säuren und in starker Alkalilauge löslich.

Kobaltopyrophosphat, $Co_2P_2O_7$, hinterbleibt beim Glühen von $(NH_4)CoPO_4$ (s. oben). Aus Kobaltsalzlösungen wird es (wasserhaltig) erhalten, wenn man sie mit einem Überschuß von Natriumpyrophosphat versetzt, bis sich der zuerst gebildete gallertartige Niederschlag gelöst hat, und diese Lösung dann mit Essigsäure ansäuert und kocht (Vortmann[321])).

$Co_2P_2O_7$ ist blaßrot, von der Dichte $D^{23°} = 3,746$, $D^{25°} = 3,710$ (Clarke, Lewis[230])); in überschüssigem Natriumpyrophosphat mit violetter Farbe löslich (Stromeyer[20a]), Vortmann[321]), Brand[338])). Aus dieser Lösung fällt das Salz nach einiger Zeit unverändert wieder aus (Rosenheim, Frommer, Händler[1346c])). Über die magnetischen Eigenschaften der Lösung vgl. Pascal[722]). Über die Umwandlung in Orthophosphat s. S. 376.

Das Kobaltpyrophosphat dient als Wägungsform bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Kobalts (vgl. S. 188); aus der Lösung in Natriumpyrophosphat kann das Kobalt für Zwecke der analytischen Bestimmung elektrolytisch abgeschieden werden (Brand[338])).

Literatur S. 508.

Natrium-Kobalto-pyro-phosphat, $8\,Na_2O \cdot 10\,CoO \cdot 9\,P_2O_5 = 4\,Na_4P_2O_7 \cdot 5\,Co_2P_2O_7$, entsteht beim Erhitzen von Natriummetaphosphat oder Phosphorsalz mit Kobaltoxyd (Wallroth[275]), Ouvrard[320])). Violettrote (kirschrote), dichroitische Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz. Dichte $D^{20^\circ} = 3{,}2$ (Ouvrard[320])). Aus wäßriger Lösung ist ein Komplexsalz nicht zu erhalten[1346c]), s. oben.

Kobaltometaphosphate*)

Monometaphosphat, $Co(PO_3)_2$?, soll nach Maddrell[53]) beim Eindampfen einer Lösung von Kobaltsulfat in Phosphorsäure und Erhitzen des Rückstandes über 300° entstehen. Rosafarbenes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, in starker Schwefelsäure lösliches Pulver.

Nach neuen Untersuchungen dürfte das Maddrellsche Salz ein polymerisiertes Metaphosphat sein (vgl. Pascal[1200])).

Dimetaphosphat, $Co_2(PO_3)_4$?, wurde von Braun[131]) durch Glühen von Roseokobaltiphosphat erhalten. Blaues Pulver, in Ammoniak teilweise löslich, mit Alkalilauge zunächst in ein rosenrotes Pulver übergehend, beim Erhitzen mit blauer Farbe löslich. Die Lösung scheidet allmählich schwarzbraunes Hydroxyd ab. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich ein karmesinrot gefärbter Körper, der sich in Wasser mit roter Farbe löst.

Trimetaphosphat, $Co_3(PO_3)_6 \cdot 9\,H_2O$, soll aus Lösungen von Kobaltsalz durch Natriumtrimetaphosphat gefällt werden (Tammann[395])).

Hexametaphosphat, aus Kobaltchloridlösung mit Natriumhexametaphosphat. Roter Niederschlag, der sich beim Schütteln in schwere Öltropfen verwandelt (Rose[114]), vgl. auch Pascal, Réchid[1937])).

Natrium-Kobaltometaphosphate

$Na_4Co(PO_3)_6 \cdot 8\,H_2O$ wurde von Lindbom[215]) dargestellt. Eigenschaften werden nicht angegeben.

$NaCo_3(PO_3)_7$ entsteht nach Maddrell[53]) bei Erhitzen von Kobaltsulfat mit natriumsalzhaltiger Phosphorsäure auf über 300°. Rosenrotes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Salz.

$Na_2Co_3(PO_3)_8$ bildet sich beim Schmelzen von Kobaltsulfat mit Phosphorsalz. Purpurfarbiges Kristallpulver, meist Kombinationen von Würfeln und Oktaedern. In Säuren, außer in konz. Schwefelsäure unlöslich (Tammann[395])).

Natrium-Kobalto-triphosphat, $Na_3CoP_3O_{10} \cdot 12\,H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten verdünnter Lösungen von $Na_5P_3O_{10} \cdot 8\,H_2O$ und Kobaltsalz ab. Glänzende rosenrote, in Säuren lösliche Kristalle, die sich beim Entwässern blau färben und bei Rotglut zu einem blauen Glas schmelzen. Das Salz ist isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz (Schwarz[446]), Stange[460])).

Kobaltfluorophosphat, $CoPO_3F \cdot 6\,H_2O$, ist isomorph mit $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$, Ammoniumkobaltfluorophosphat, $(NH_4)_2Co(PO_3F)_2 \cdot 6\,H_2O$, isomorph mit den Alkalikobaltsulfaten $Me_2Co(SO_4) \cdot 6\,H_2O$ (Rây[1711])).

Kobaltoarsenite entstehen beim Fällen von Kobaltsalzlösungen mit Alkaliarsenit. Je nach den Fällungsbedingungen haben die durchwegs amorphen Niederschläge verschiedene Zusammensetzung; sie sind in Wasser kaum löslich, lösen sich aber in Säuren und in starker Alkalilauge. Folgende Verbindungen werden angenommen:

*) Allgemeine Angaben über Metaphosphate, ds. Handb. III, 3, S. 448.

$3\,CoO \cdot As_2O_3 \cdot 4\,H_2O = Co_3(AsO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ (Orthoarsenit), hellrot, beim Erwärmen schwarz werdend (Stavenhagen[447])).

$2\,CoO \cdot As_2O_3 = Co_2As_2O_5$ (Pyroarsenit), violettblau verliert beim Glühen As_2O_3 und hinterläßt einen dunkelblauen Rückstand (Stavenhagen[447]), Reichard[496]), vgl. auch Reynoso[60]), Girard[71])).

$3\,CoO \cdot 2\,As_2O_3 \cdot aq$ (saures Arsenit), frisch gefällt, schwach rosenrot, allmählich dunkler werdend. Gibt beim Erhitzen Wasser und As_2O_3 ab und hinterläßt einen blauen, kristallinisch erstarrenden Rückstand (Girard[71]), Reichard [425])). Stavenhagen[447]) konnte das Salz nicht erhalten.

$7\,CoO \cdot As_2O_3 \cdot aq$ (basisches Salz), amethystfarbener, schleimiger, sehr voluminöser Niederschlag (Reichard[576])).

Über Kobalthioarsenit s. Berzelius (Lehrbuch [1856] Bd. **3**, 657).

Kobalto-ortho-arsenat, $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, findet sich natürlich als Erythrit (Erythrin, Kobaltblüte) teils in gut ausgebildeten, büschelförmig angeordneten, durchscheinenden oder durchsichtigen Kristallen, teils in kugeligen, strahligen Aggregaten oder auch in erdiger Form.

Zur Darstellung in kristallisierter Form versetzt man eine neutrale, ammoniakfreie Kobaltsalzlösung in An- oder Abwesenheit von Ammoniumchlorid mit Ammoniumarsenat (Ducru[560])), oder läßt Arsensäure auf festes Kobaltkarbonat einwirken (Ephraim, Rossetti[1593])). Beim Versetzen einer Kobaltsalzlösung mit Natriumarsenat entsteht zunächst ein pfirsichblütroter, amorpher Niederschlag, der allmählich kristallin wird. Durch Anwendung sehr verdünnter Lösungen und ganz allmähliche Fällung kann man relativ große Kristalle erhalten (de Schulten[602])).

Kobaltarsenat kristallisiert in rosenroten (pfirsichblütroten), feinen Kristallnadeln des monoklinen Systems. Es ist isomorph mit dem Vivianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$) und den Arsenaten von Ni und Mg. $a:b:c = 0{,}7937:1:0{,}7356$, $\beta = 105^0 9'$[1002]); $a:b:c = 0{,}7502:1:0{,}7006$, $\beta = 105^0 1'$[793]). $D^{15} = 3{,}178$ (de Schulten[602])).

Brechungszahlen für das Natriumlicht:
$n_\alpha = 1{,}6263$, $n_\beta = 1{,}6614$, $n_\gamma = 1{,}6986$ (Gaubert[728])),
$n_\alpha = 1{,}629$, $n_\beta = 1{,}663$, $n_\gamma = 1{,}701$ (Larsen[1067])),
$n_\alpha = 1{,}625$, $n_\beta = 1{,}661$, $n_\gamma = 1{,}697$ (Ulrich[1324])).

Mischkristalle von Kobaltoarsenat mit Nickel- und Magnesiumarsenat finden sich natürlich als Cabrerit (vgl. Doelter-Leitmeier, Handb. d. Mineralchemie Bd. III/1, S. 675).

Basische Kobaltoarsenate

$4\,CoO \cdot As_2O_5$, wasserfrei, wurde gelegentlich durch Schmelzen von gefälltem Kobaltarsenat im Porzellanofen erhalten. Tief dunkelblaue kristallinische Masse, mit gut ausgebildten Prismen durchsetzt. In gepulvertem Zustande rosenrot, in Säuren leicht löslich (Gentele[65])).

$4\,CoO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Trinatriumarsenat mit überschüssiger Kobaltnitratlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 180^0 in dichroitischen (blau-rotvioletten), rhombischen Prismen (Coloriano[308])). Aus den berechneten Mengen Kobaltkarbonat und Arsensäure läßt sich das Salz nicht herstellen (Ephraim, Rossetti[1593])).

Saures Kobalto-ortho-arsenat: $5\,CoO \cdot 2\,As_2O_5 \cdot aq$ wird nach Coloriano[308]) beim Erhitzen der Lösung von Kobaltkarbonat in überschüssiger Arsensäure im Einschmelzrohr auf 235^0 in schwach rosa gefärbten, in Wasser unlöslichen Nadeln

mit 3 H_2O erhalten. Nach Ephraim und Rossetti[1593]) entsteht das Salz in reiner Form bei der Einwirkung von Arsensäure auf CoO im Verhältnis 1,5 Mol. CoO auf 1 As_2O_5. Es kristallisiert aber nicht nadelförmig, sondern bildet feine Körnchen. Der Wassergehalt schwankt sehr stark. Es wurden Präparate mit 15, ja sogar mit 28 Mol. H_2O erhalten.

Kobaltopyroarsenate: 2 CoO · As_2O_5, wasserfrei, (= $Co_2As_2O_7$), violette, warzige Kristalle aus Schmelze von CoO in $KAsO_3$ (Lefèvre[355])).

2 CoO · As_2O_5 · 2 H_2O (?) monoklin nach opt. Verhalten (Goguel[475]), Rosenheim[1749b])).

2 (Co, Ni)O · As_2O_5 · 9 H_2O findet sich natürlich als Forbesit (vgl. Doelter, Leitmeier, Mineralchemie Bd. III/1, S. 677).

Über Kobaltthioarsenat s. Berzelius (Lehrbuch [1856] III, 657).

Doppelsalze von Kobaltoarsenat

Natrium-Kobaltoarsenate wurden von Lefèvre[355]) durch Erhitzen von CoO mit Natriumarsenaten hergestellt. Mit Pyro- oder Orthoarsenat entsteht die Verbindung 2 Na_2O · CoO · As_2O_5 (durchsichtige, blaue Prismen, isomorph mit den entsprechenden Mangan- und Cadmiumverbindungen); mit Metaarsenat bildet sich neben der vorigen Verbindung 2 Na_2O · 4 CoO · 3 As_2O_5, blaue monokline Blättchen, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz.

Kalium-Kobaltoarsenat, K_2O · 2 CoO · As_2O_5 = $KCoAsO_4$, entsteht nach Lefèvre[355]) beim Erhitzen von CoO mit einem der drei Kaliumarsenate in Gegenwart von KCl in blauen, etwas opaken Prismen, nach Valentin[948]) bildet es sich auch beim Fällen von neutraler, alkaliacetathaltiger Kobaltsalzlösung mit prim. Kaliumarsenat in der Siedehitze. Auf die Fällung des Salzes wird eine maßanalytische Bestimmung von Kobalt gegründet.

Kobaltoantimonit entsteht als blaßvioletter voluminöser Niederschlag beim Versetzen von $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung mit Alkaliantimonit. Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust schwarzgrün, schließlich unter Erglimmen ziegelrot (Berzelius[2c, 6])).

Kobaltsulfoantimonit, $Co_3(SbS_3)_2$ hat Pouget[520b]) beschrieben.

Kobaltoantimonat: $Co(SbO_3)_2$ · aq fällt aus $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen auf Zusatz von Alkaliantimonat in der Siedehitze aus. Im allgemeinen ist der Niederschlag zunächst flockig, amorph, wird aber nach längerem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit kristallin (Berzelius[2c, 6]), Heffter[72]), Goguel[475])); auch aus dem Filtrat des zuerst gefällten amorphen Niederschlages lassen sich gut ausgebildete Kriställchen erhalten (Ebel[339])). Das Salz entsteht ferner bei der Einwirkung von „löslicher" Antimonsäure auf Kobaltacetat (Senderens[513])).

Rosenrote monokline (Ebel), hexagonale oder pseudohexagonale (Goguel) Kriställchen, die lufttrocken ziegelrot gefärbt sind und dann 12 Mole Wasser enthalten. Dieses Salz wird von Goguel[475]) als Orthoantimonat, $CoH_4(SbO_4)_2$ · 10 H_2O, aufgefaßt. Bei höherer Temperatur werden die Kristalle unter Wasserverlust tiefviolett, beim Glühen zuweilen grauschwarz; in Wasser wenig, in Salzsäure leicht löslich (Ebel[339]), vgl. auch Heffter[72])). Der amorphe Niederschlag enthält lufttrocken 6 Mole H_2O[339]), 5 Mole H_2O[513]).

Kobaltsulfoantimonat wird von Rammelsberg[36b]) erwähnt.

Kobaltovanadate: Hedvall[944]) erhielt beim Erhitzen von 3 oder 5 Mol. CoO mit 1 Mol. V_2O_5 eine Schmelze, in welcher viele parallel auslöschende nadelförmige Kristalle mit Pleochroismus weiß-grün vorhanden waren, die aber nicht isoliert und daher nicht analysiert werden konnten. Über die Reaktionsfähigkeit von CoO mit V_2O_5 im festen Zustande vgl. de Carli[1216]).

Literatur S. 508.

Kobaltometavanadat, $Co(VO_3)_2$, vgl. Bd. III/3, 767.

$2\,CoO \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 15\,H_2O = Co_2(V_6O_{17}) \cdot 15\,H_2O$, wurde von Ephraim und Beck[1325]) durch Umsetzung zwischen $2\,BaO \cdot 3\,V_2O_5$ und Kobaltsulfat bei etwa 40° aus der von $BaSO_4$ befreiten Lösung gewonnen. Glänzend braune, sechsseitige, wahrscheinlich trikline Blättchen, die an der Luft rasch verwittern. Beim Erhitzen blähen sie sich stark auf und werden bei 220° unter Schwarzfärbung (Bildung von Co^{III}?) wasserfrei. Der wasserfreie Körper addiert nur sehr wenig NH_3-Gas.

Kalium-Kobaltovanadate vgl. Bd. III/3, 775.

Kobaltoarsenvanadat, $CoO \cdot V_2O_5 \cdot As_2O_5 \cdot 9\,H_2O$. hell ockergelbe Nadeln (Friedheim, Schmitz-Dumont[356])). Vgl. auch ds. Hdb. IV, 1, 2, 1037.

Kobaltochromit vgl. diesen Bd. S. 321.

Kobaltochromate und ihre Doppelsalze sind in Bd. IV/1, 2, 400 behandelt. Nachzutragen ist, daß Briggs[1594]) eine Darstellungsmethode für das früher[755]) nur zufällig erhaltene Salz $CoCrO_4 \cdot 2\,H_2O$ aufgefunden hat: Eine Lösung von 4,5 g Na_2CrO_4 in 20 cm³ H_2O wird mit einer Lösung von 17 g $CoCO_3$, 30 g CrO_3 in 30 cm³ H_2O in der Kälte gemischt. Schwarzes mikrokristallines Pulver.

Über den Wasserstoffexponenten p_H, bei welchem die Fällung des Kobalts mit Kaliumchromat beginnt vgl. Britton[1326]). Über den analytischen Nachweis von Kobalt neben Nickel auf Grund der Chromatfällung vgl. Weil[822]).

Kobaltochlorochromat, $Co(CrO_3Cl)_2 \cdot 9\,H_2O$, vgl. Bd. IV/1, 2, 411.

Kobaltomolybdate und ihre Mischsalze sind in Bd. IV/1, 2, 632 behandelt. Über die Reaktionsfähigkeit zwischen CoO und MoO_3 beim Glühen vgl. Hedvall[944]), de Carli[1246]).

Kobaltomolybdänsäurejodate:

$CoO \cdot J_2O_5 \cdot 2\,MoO_3 \cdot 6\,H_2O$, aus $Co(NO_3)_2$ und Molybdänsäurejodsäure ($J_2O_5 \cdot 2\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$) zunächst als roter amorpher Niederschlag, beim Verdunsten der Lösung lebhaft rote Kristallamellen (Chrétien[497])).

$CoO \cdot 5\,J_2O_5 \cdot 10\,MoO_3 \cdot 18\,H_2O$ wird aus der salpetersauren Lösung der vorgenannten Komponenten erhalten. Kristallinischer, rosa gefärbter, in Wasser leicht löslicher Körper (Chrétien[497])).

Über die Konstitution der Molybdänsäurejodate vgl. Bd. IV/1, 2, 1008.

Kobaltophosphormolybdate und ihre Doppelsalze vgl. Bd. IV/1, 2, 1021, 1023—1025.

Kobaltoarsenmolybdate vgl. Bd. IV/1, 2, 1034, 1035.

Kobaltowolframate und ihre Doppelsalze sind in Bd. IV/1, 2, 824, 834 behandelt. Nachzutragen ist folgendes: $CoWO_4$ kristallisiert monoklin, isomorph mit den Wolframaten von Ni-, Fe-, Mn-, Zn-, Mg (Broch[1490])). Über die Reaktionsfähigkeit von CoO und WO_3 beim Glühen im festen Zustande vgl. Hedvall[944]), de Carli[1246]).

Kobaltoarsenwolframat, $3\,CoO \cdot As_2O_5 \cdot 16\,WO_3 \cdot 22\,H_2O$, wird beim Eindampfen der freien Arsenwolframsäure mit Kobaltnitrat erhalten. Tiefrote, monokline Kristalle (Fremery[283])).

Kobaltoborwolframat, $2\,CoO \cdot B_2O_3 \cdot 9\,WO_3 \cdot 18\,H_2O$, monokline Kristalle, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz (Klein[264])). Von dem bei 100° getrockneten Salz lösen sich bei 16,2° 306,8, bei 19,6° 299,7 g in 100 g H_2O. Die tiefdunkle Lösung hat bei 19° die Dichte 3,36—3,37 und ist demnach eine der spezifisch schwersten Lösungen.

Brechungsindex für die Lösung von der Dichte $D^{19,2°}/_{4°} = 3,1369$ bei 20°: $n_{H\beta\,20°} = 1,6109$; $n_{D\,20°} = 1,5981$ (Kahlbaum, Roth, Siedler[577])).

Literatur S. 508.

Kobaltouranat, $CoUO_4$: CoO und UO_3 beginnen miteinander schon bei 230° zu reagieren. Bei zweimaligem Erhitzen durch je 10 Minuten auf 600° setzen sich in molaren Gemengen 64,1% UO_3 in $CoUO_4$ um (Tammann, Rosenthal[1327]). Bei 1100—1300° bilden sich schöne gelbe Kristalle, die aber nicht analysiert wurden (Hedvall[944]).

Kobalto-uranylphosphat, $Co(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8$ und 10 H_2O, aus Uranylnitratlösung und $CoHPO_4$. Durchsichtige rechteckige Kristallblättchen (Bergmann[1247]).

Kobaltoperrhenat, $Co(ReO_4)_2 \cdot 5\,H_2O$, aus Perrheniumsäure und $CoCO_3$. Über geschmolzenem $CaCl_2$ wird 1 H_2O abgegeben (Briscoe, Robinson, Rudge[1835]).

Kobalt(2)-karbonat, Kobaltokarbonat

ist wasserfrei und in Form von Hydraten bekannt.

Bildungswärme: Aus den Zersetzungsdrucken von $K_2CO_3 \cdot CoCO_3$ bei 220—318° (s. S. 385) und der Zersetzungswärme des Doppelsalzes wird die Bildungswärme von $CoCO_3$ aus CoO und CO_2 zu 7,980 kcal berrechnet, die Bildungswärme aus den Elementen ergibt sich daraus je nach dem zugrunde gelegten Wert für die Bildungswärme von CoO (63,8 oder 57,59 kcal, vgl. S. 316) zu 169,43 bzw. 163,13 kcal (de Carli[1595]).

Die Bildungswärme des gefällten Karbonates berechnet sich aus der kalorimetrisch bestimmten Fällungswärme von $CoSO_4 \cdot aq$ mit $Na_2CO_3 \cdot aq$ (— 4,04 kcal) zu:

$$Co + C + {}^3/_2\,O_2 = CoCO_3 \text{ (gefällt)} + 173{,}31 \text{ kcal.}$$
$$Co(OH)_2 + CO_2 \cdot aq = CoCO_3 \text{ (gefällt)} + 10{,}0 \text{ kcal}$$ (de Carli[1491]).

$CoCO_3$, wasserfrei, findet sich in der Natur sehr selten als Kobaltspath (Sphaerokobaltit).

Bei Umsetzung von $Co^{••}$-Lösungen mit löslichen Karbonaten entstehen basische Karbonate (s. S. 383).

Zur Darstellung von $CoCO_3$ erhitzt man nach Sénarmont[61]) und Bružs[1328]) eine konzentrierte Lösung von $CoCl_2$ mit $CaCO_3$-Pulver in einem geschlossenen Rohr 18—24 Stunden auf 150—170° oder läßt nach Sénarmont[61]) $CoCl_2$ auf eine mit CO_2 gesättigte Lösung von $NaHCO_3$ bei 140° einwirken (vgl. auch[1596]). Die Kobaltkarbonathydrate gehen nach Bertrand[276]) bei 140° in das wasserfreie Salz über, nach Bružs ist die Darstellung des wasserfreien Salzes auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

Kobaltkarbonat bildet hellrote mikroskopische Rhomboeder, isomorph mit $MgCO_3$, $FeCO_3$ usw. Nach den an künstlichem $CoCO_3$ (Sénarmont) ausgeführten röntgenographischen Untersuchungen von Ferrari und Colla[1596]) besitzt es die Gitterstruktur des Calcits. Die Elementarzelle (mit 2 Molekeln) hat die Kantenlänge $a = 5{,}91 \pm 0{,}005$ Å, $\alpha = 103°22'$. Für das natürliche Mineral fand Baccaredda[1917]) $a = 5{,}72$ Å. Der kleinere Wert ist auf Beimengung von $CaCO_3$ zurückzuführen. Aus den röntgenographischen Daten errechnet sich die Dichte zu 4,24[1596]), 4,10[1917]), während für das natürliche Mineral die Dichte D = 4,13 (Weisbach[231]), D = 4,07 (Saslawsky[1259a])) angegeben wird.

Die Kristalle sind stark negativ doppelbrechend. Der parallel zur Achse schwingende Lichtstrahl ist rosenrot, der senkrecht dazu schwingende violettrot gefärbt (Bertrand[276]). Ultraviolettabsorption vgl. S. 198.

Beim Erhitzen zerfällt $CoCO_3$ in CO_2 und CoO. Die Zersetzung ist nach Le Blanc und Möbius[1558]) im Hochvakuum bei 250° sehr lebhaft, bei 350° ist sie in wenigen Stunden vollständig (vgl. auch S. 315).

Bružs[1328]) verfolgte den Zersetzungsvorgang bei Atmosphärendruck zwischen 427 und 477° durch Messung der in gewissen Zeiten entwickelten Menge CO_2 kinetisch. Aus den Resultaten folgert er, daß sich der Vorgang in zwei Stufen abspielt, die wahrscheinlich den folgenden Gleichungen entsprechen:

$$2\,CoCO_3 \rightarrow CoCO_3 \cdot CoO + CO_2,$$
$$CoCO_3 \cdot CoO \rightarrow 2\,CoO + CO_2.$$

Das wasserfreie kristallisierte Kobaltkarbonat wird von starker Salz- oder Salpetersäure in der Kälte fast nicht angegriffen (Sénarmont[61]), Winkler[232])).

$CoCO_3 \cdot 2/3\,H_2O$ wird erhalten, wenn man gefälltes Kobaltkarbonat in Ammoniumkarbonatlösung löst und die Lösung dann längere Zeit sich selbst überläßt. Es scheidet sich zunächst ein in Blättchen kristallisierendes Doppelsalz (S. 386) ab, das sich allmählich in $CoCO_3 \cdot {}^2/_3\,H_2O$ verwandelt. $CoCO_3 \cdot 6\,H_6O$ (s. unten) geht unter seiner gesättigten Lösung in $NaHCO_3$ bei 20—25° in das $^2/_3$-Hydrat über (Deville[66])). Nach Clark und Buckner[1073]) schüttelt man eine gesättigte $CoCl_2$-Lösung mit starker $NaHCO_3$-Lösung in einer Druckflasche und läßt dann einige Tage stehen. Violettrotes amorphes Pulver (Deville[66])).

$CoCO_3 \cdot 6\,H_2O$ bildet sich nach Deville[66]) wenn man Kobaltnitrat mit einer mit CO_2 gesättigten Lösung von $NaHCO_3$ in verschlossener Flasche bei Winterkälte stehen läßt. Es entsteht zunächst ein amorpher Niederschlag, der sich allmählich in die blaßrosa gefärbten mikroskopischen langen Prismen des 6-Hydrates umwandelt. Bei etwas erhöhter Temperatur findet Übergang in das $^2/_3$-Hydrat statt (vgl. oben).

Basische Kobaltkarbonate werden durch Fällung von Kobaltsalzlösungen mit Alkalikarbonat oder -bikarbonat, durch Einwirkung von fein zerriebenem Calciumcarbonat auf Kobaltsalzlösung erhalten. Nach Barth[1329]) bilden sie sich, wenn man Alkali- oder Erdalkalihalogenidlösung mit Kobaltanode unter Durchleiten von CO_2 elektrolysiert.

Je nach der Fällungsart, der Temperatur usw. sind die — durchweg amorphen — Niederschläge verschieden zusammengesetzt und gefärbt. Es werden folgende Formeln angegeben, doch ist durchaus nicht sicher, daß sie alle definierten Verbindungen entsprechen:

$4\,CoO \cdot CO_2 \cdot 3\,H_2O = CoCO_3 \cdot 3\,Co(OH)_2$, blauer Niederschlag aus konz. $Co(NO_3)_2$-Lösung und Kalkspat (Meigen[642])). Konstitutionsformel nach Werner[698]): $[Co((OH)_2Co)_3]CO_3$.

Dieselbe Verbindung mit $4\,H_2O$ erhielt Beetz[45]) aus Co-Salz und überschüssigem Na_2CO_3 in der Hitze; indigblau.

$3\,CoO \cdot CO_2 \cdot 2\,H_2O = CoCO_3 \cdot 2\,Co(OH)_2$ aus verdünnter $Co(NO_3)_2$-Lösung und Aragonit oder Kalkspat (Meigen[642])); ebenfalls (mit $3\,H_2O$) aus gleichen Teilen $CoSO_4$ und Na_2CO_3 in verd. Lösung in der Siedehitze, violetter Niederschlag (Rose[67])).

$5\,CoO \cdot 2\,CO_2 \cdot 4\,H_2O = 2\,CoCO_3 \cdot 3\,Co(OH)_2 \cdot H_2O$, aus Kobaltsalz und der berechneten oder nicht sehr überschüssigen Menge Alkalikarbonat oder -bikarbonat in der Siedehitze. Pfirsichblütroter Niederschlag (Beetz[45]), Winkelblech[26]), Setterberg[19]), Rose[67])). Aus konz. $Co(NO_3)_2$-Lösung und Aragonit, lilafarben (Meigen[642])).

Konstitutionsformel nach Werner[698]): $[Co((OH)_2Co)_3](CO_3)_2Co$.

Merck und Wedekind[1679]) fanden bei einem ähnlich zusammengesetzten

Literatur S. 508.

Niederschlag (1 CoO · 0,407 Co_2 · 0,63 H_2O), der durch Fällen von $CoSO_4$ mit einer nicht ganz zureichenden Menge Na_2CO_3 in der Hitze im N_2-Strom und Trocknen im Hochvakuum bei 120—170° erhalten war, die magnetische Suszeptibilität (unabhängig von der Feldstärke) $\chi \cdot 10^6 = 92{,}5$. Beim Erhitzen im O_2-Strom bis auf 300—310° werden allmählich CO_2 und H_2O abgegeben und aktiver Sauerstoff aufgenommen. Die Suszeptibilität sinkt dabei schließlich auf etwa $\chi \cdot 10^6 = 45$, ist aber nun abhängig von der Feldstärke (vgl. auch S. 469).

4 CoO · 2 CO_2 · 5 H_2O, aus Kobaltsalz und $NaHCO_3$, geht in Berührung mit Wasser, besonders in der Wärme in 5 CoO · 2 CO_2 · 4 H_2O über (Beetz[45])).

3 CoO · 2 CO_2 · 4 H_2O, lilafarbig (Braun[164])).

Debye-Scherrer-Aufnahmen eines durch Fällung erhaltenen (nicht analysierten) basischen Karbonates findet man bei Feitknecht[1976]).

Das mit Alkalikarbonat oder -bikarbonat gefällte rosafarbene Kobaltkarbonat ist in überschüssigem Fällungsmittel löslich. Die Lösungen in $NaHCO_3$ sind konzentriert tief violett, verdünnt rosa gefärbt (vgl. unten).

Durch wäßriges NH_4Cl wird gefälltes Karbonat unter Entwicklung von NH_3 und CO_2 in $CoCl_2$ verwandelt (Santi[608])), Selenmonochlorid (Se_2Cl_2) greift nur sehr langsam an (Lenher, Kao[1275])). Benzylidenchlorid ($C_6H_5CHCl_2$) liefert über 60° $CoCl_2$, CO_2 und Benzaldehyd (Wanin, Tschernojarowa[1419])).

Über die Anwendung von gefälltem Kobaltkarbonat als Katalysator der Photosynthese von Kohlehydraten vgl. S. 195. Über das Bläuen von Steingutmassen mit gefälltem Kobaltkarbonat vgl. Budewig[1597]).

Doppelsalze von Kobaltkarbonat

Allgemeines: Wie schon oben angeführt wurde, ist das durch Fällung erhaltene Kobaltkarbonat in Lösungen von Alkalikarbonat oder -bikarbonat löslich. Die Lösungen sind in einigermaßen konzentriertem Zustande tief rotviolett, jedenfalls viel tiefer gefärbt als die Doppelkarbonate, die aus ihnen durch Kristallisation erhalten werden. Nach Durrant[634]) geben die Lösungen in $KHCO_3$ ein breites, dunkles Absorptionsband, dessen rotes Ende bei etwa $\lambda = 6070$ Å liegt. Überführungsversuche von Wood und Jones[699]) ergaben, daß das Kobalt in den tief rotvioletten Lösungen an die Anode wandert, also Bestandteil eines komplexen Anions ist. Die Zusammensetzung des Anions ist nicht bekannt. Palit und Dhar[1201]) vermuten in Analogie zu anderen Komplexverbindungen ein Anion $[Co(CO_3)_3]''''$, das aber den bekannten festen Doppelsalzen nicht entspricht.
Auf Grund von Versuchen an Kupferkarbonatlösungen, die ebenfalls eine tiefe Färbung zeigen, kommen Applebey und Lane[1003]) zu einer abweichenden Erklärung. Sie halten es nämlich für wahrscheinlich, daß in der Lösung befindliche Kolloidteilchen ($CoCO_3$?) die Ursache der tiefen Farbe sind. Einen älteren Erklärungsversuch vgl. bei Deville[66]).

Natrium-Kobaltokarbonat, $Na_2Co(CO_3)_2$, existiert als 4- und als 10-Hydrat. Nach Deville[66]) entstehen beide nebeneinander, wenn man eine konz. Lösung von $Co(NO_3)_2$ in eine gesättigte Lösung von Na_2CO_3 · 2 $NaHCO_3$ eingießt, bis der zunächst amorphe Niederschlag 1 Sechstel des Flüssigkeitsvolumens ausmacht. Nach längerer Zeit findet eine Umwandlung in die kristallisierten Doppelsalze statt, die voneinander nach Farbe und Kristallform leicht mechanisch zu trennen sind.

Applebey und Lane[1003]) ließen $Co(NO_3)_2$-Lösung in eine auf 50° gehaltene Lösung von 100 g Na_2CO_3 und 40 g $NaHCO_3$ im Liter einfließen, bis ein Nieder-

Literatur S. 508.

schlag auftrat. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung kristallisiert das 4-Hydrat aus. Das 10-Hydrat tritt bei dieser Arbeitsweise nicht auf.

Das 4-Hydrat bildet karminrote, violettstichige[66]) (hell rötlichviolette[1003])), monokline Kristalle; a:b:c = 1,2295:1:1,0958, $\beta = 114^0 8'$[66]). Beim Erwärmen werden CO_2 und H_2O abgegeben, durch Wasser wird das Salz zersetzt (Deville[66]), Applebey, Lane[1003])), doch kann es aus konzentrierten Lösungen von Na_2CO_3-$NaHCO_3$ umkristallisiert werden. Gut ausgebildete Kristalle werden dabei allerdings schwer erhalten (Applebey, Lane[1003])).

Das 10-Hydrat ist viel dunkler rot gefärbt als das 4-Hydrat und kristallisiert anscheinend in würfelähnlichen Rhomboedern. Es verliert im Vakuum allmählich Wasser (Deville[66])).

Kalium-Kobaltokarbonate

$K_2Co(CO_3)_2$, wasserfrei, entsteht aus dem 4-Hydrat durch Erhitzen im CO_2-Strom auf 120°. Bei 100° ist die Entwässerung nicht vollständig; intensiv violett (de Carli[1595])).

Die Bildungswärme aus den Elementen wurde von de Carli[1491]) aus der Lösungswärme des Salzes in 2%iger Salzsäure (+ 17,75 kcal) zu 460,17 kcal berechnet. Die Bildungswärme aus den Komponenten beträgt $CoCO_3 + K_2CO_3 = K_2Co(CO_3)_2 + 5{,}76$ kcal.

Die Hydratationswärme zum 4-Hydrat ist + 11,37 kcal (de Carli[1491])).

Für die Zersetzungsdrucke p des Salzes fand de Carli[1595]) nach der statischen Methode folgende Werte:

T absol.	t° C	p mm	Q kcal
493	220	63,42	13,87
531	258	269,10	13,45
553	280	389,80	13,68
591	318	760,0 (extrapol.)	13,96
		Mittel	13,74

Q ist nach der Näherungsformel von Nernst berechnet. Es ist die Dissoziationswärme von $CoCO_3$ + der Verbindungswärme von $CoCO_3$ und K_2CO_3, die, wie oben angegeben, 5,76 kcal beträgt.

$K_2Co(CO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ wird nach Deville[66]), Applebey und Lane[1003]) analog der entsprechenden Natriumverbindung erhalten, außerdem entsteht es beim Zufügen von Kobaltsalz zu einer konzentrierten Lösung von K_2CO_3 (Reynolds[498]), de Carli[1491])).

Nach Deville rosafarbene quadratische Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Nickelsalz, nach Applebey und Lane[1003]) sechsseitige Tafeln. Die großen Kristalle besitzen nach diesen Autoren die Farbe der gewöhnlichen hydratisierten Kobaltsalze, kleine Kristalle sind heller rot bis rosa gefärbt. Die Farbunterschiede werden auf verschieden große Einschlüsse kolloider Stoffe ($CoCO_3$?) zurückgeführt (vgl. S. 384). Hydratationswärme s. oben.

Die Kristalle sind in der Kälte beständig, beim Erwärmen geben sie CO_2 und H_2O ab. Durch Wasser werden sie zerlegt, aus konzentrierten Lösungen von $K_2CO_3 + KHCO_3$ können sie aber umkristallisiert werden.

Applebey und Lane[1003]) bestimmten die Löslichkeiten des Doppelsalzes in Lösungen von $K_2CO_3 + KHCO_3$ bei 18° (die Lösungen in K_2CO_3 allein sind nicht beständig). Die Löslichkeit ist gering und beträgt etwa 0,1—0,2 g pro Liter.

Literatur S. 508.

Die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und der Bodenkörper ergibt sich aus der folgenden Tabelle*):

1 l Lösung enthält: g K_2CO_3	g $KHCO_3$	Bodenkörper ($D = K_2Co(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$)
13,3	280,6	$D + KHCO_3$
704,3	54,6	$D + KHCO_3$
800,2	43,1	$D + KHCO_3 + K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3 \cdot 3H_2O$
805,1	40,9	$D + K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3 \cdot 3H_2O$
822,8	35,0	$D + K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3 \cdot 3H_2O$
825,8	33,1	$D + K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3 \cdot 3H_2O + K_2CO_3 \cdot 2H_2O$
836,2	12,2	$D + K_2CO_3 \cdot 2H_2O$
840,8	5,9	$D + K_2CO_3 \cdot 2H_2O$

Über die Gleichgewichte zwischen Kobaltsalz und $KHCO_3$ vgl. auch Nanty[849]).

$K_2O \cdot 2CoO \cdot 4CO_2 \cdot 9H_2O$ $= KHCO_3 \cdot CoCO_3 \cdot 4H_2O$ entsteht beim Eingießen einer konz. Lösung von $Co(NO_3)_2$ in eine gesättigte Lösung von $K_2CO_3 \cdot 2KHCO_3$. Der zunächst entstehende rosenrote Niederschlag setzt sich nach einigen Tagen in die genannte Verbindung um. Kleine rosenrote Kristalle, die an der Luft allmählich verwittern und durch Wasser zersetzt werden (Deville[66]), Rose[67]), Nanty[849])).

Ammonium-Kobaltokarbonate:

$(NH_4)_2Co(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bildet sich, wenn der aus $Co(NO_3)_2$ und überschüssigem, mit NH_3 versetztem Ammoniumkarbonat erzeugte Niederschlag längere Zeit unter der Fällungsflüssigkeit belassen wird. Kleine rote strahlenförmig gruppierte Prismen, bei niedriger Temperatur einige Zeit beständig (Deville[66])).

$(NH_4)HCo(CO_3)_2 \cdot aq$ kristallisiert aus Lösungsgemischen von $Co(NO_3)_2$ und NH_4HCO_3 bei 15—18° als 4-Hydrat, bei 0° als 5,5-Hydrat. Jenes bildet rote, glimmerartige, sehr zersetzliche Blättchen; dieses ist hellrot, glimmerartig, noch unbeständiger als 4-Hydrat (Deville[66])).

Kobaltoformiat, $Co(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, wird durch Eindunsten der Lösung von $CoCO_3$ in Ameisensäure erhalten. Rote Kristalle, Dichte $D^{20,2°} = 2{,}1080$, $D^{22°} = 2{,}1286$ (Clarke, Stallo[239])). Beim Erhitzen auf 140° wird das Salz wasserfrei (Ephraim, Rosenberg[1001])), bei höherer Temperatur zerfällt es zum großen Teil nach der Gleichung: $Co(HCO_2)_2 = Co + 2CO_2 + H_2$ (Brochet[1039]), vgl. auch S. 88).

100 Teile Wasser lösen bei 20° 5,03 Teile $Co(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (Lossen, Voss[376])). Absorptionsspektrum der Lösung vgl. S. 210.

Barium-Kobaltoformiat, **$2Ba(HCO_2)_2 \cdot Co(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$** kristallisiert bei Zimmertemperatur aus den Lösungen der Komponenten bei einem gewissen Überschuß an $Ba(HCO_2)_2$. Aus kobaltsalzreicheren Lösungen scheidet sich zunächst reines Kobaltoformiat aus.

Das Doppelsalz bildet kleine, intensiv rötlich-violette, trikline Kristalle von würfelförmigem Habitus, isomorph mit dem entsprechenden Barium-Zinkformiat; a:b:c = 0,5599:1:0,4337, $\alpha = 92°19'$, $\beta = 108°51'14''$, $\gamma = 116°25'35''$ (Lossen, Voss[376])).

*) Die Zahlen dieser Tabelle sind im Grunde nichts anderes als eine Löslichkeitsisotherme im System K_2O—CO_2—H_2O; die Gegenwart des Kobalts bedingt nur geringe Änderungen.

Kobalt(2)-azetat, Kobaltoazetat existiert wasserfrei und als 4-Hydrat.

$Co(C_2H_3O_2)_2$, wasserfrei, wird gewonnen, indem man auf 5 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ 25 g Essigsäureanhydrid zunächst in der Kälte einwirken läßt, wobei sich tief rot gefärbte Stickoxyd-Additionsprodukte bilden. Zur Zerstörung derselben erwärmt man andauernd unter Durchleiten von Luft und läßt dann zur Kristallisation stehen (Späth[850]), Schall u. Mitarb.[1598, 1202])).

Rote Kristalle, die sich unter 15 mm Druck bei 260—300° zum geringen Teil sublimieren lassen, zum größeren Teil aber zersetzen. In Wasser, Essigsäure und Pyridin sind sie leicht löslich (Späth[850])).

1 Teil des Salzes löst sich bei 25° in 26,23 Teilen Eisessig (Schmelzpunkt 16,56°). Gefrierpunktsbestimmungen in Eisessig ergaben für das Molekulargewicht den Wert 172 statt des theoretischen Wertes 177. Das Kobaltazetat ist also in Eisessig monomolekular gelöst.

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ in reinster, absolut wasserfreier Essigsäure vom Schmelzpunkt 16,60° ($\varkappa_{18^\circ} = 2{,}9 \cdot 10^{-8}$, $\varkappa_{25^\circ} = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$) beträgt:

Normalität	1/32	1/64
Λ_{18°	= 0,01363	0,01363
Λ_{25°	= 0,01760	0,01760

Die Leitfähigkeit ist also unabhängig von der Verdünnung (Schall, Thieme-Wiedtmarckter[1598])). Die Leitfähigkeit wird durch einen Wassergehalt der Essigsäure außerordentlich stark beeinflußt. Für die Lösung in einem Eisessig von 99,6% Essigsäure fanden Schall und Markgraf[1202]) z. B.:

Normalität	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
Λ_{18°	= 0,10464	0,07256	0,03056	0,02608	0,03456	0,02816
Λ_{25°	= 0,15022	0,11042	0,04576	0,04024	0,05056	0,04000
c	= 0,06222	0,07453	0,0711	0,0776	0,0661	0,060

Die Leitfähigkeiten besitzen hier ein deutlich ausgeprägtes Minimum bei der Konzentration 1/8 n, die Temperaturkoeffizienten c dagegen bei derselben Konzentration ein Maximum.

$Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4\ H_2O$ wird durch Eindunsten von Kobaltazetatlösung erhalten.

Rote Kristalle des monoklinen Systems, isomorph mit den Azetaten von Ni, Fe, Zn, Mn, Mg. Achsenverhältnis a:b:c = 0,719:1:0,403, β = 94°41′ (Rammelsberg[79]), Murmann[115])). Dichte $D^{15,7^\circ}/_{4^\circ} = 1{,}7031$, $D^{18,7^\circ}/_{4^\circ} = 1{,}7043$, Mol.-Vol. 146,1—146 (Clarke, Stallo[239]), vgl. auch Schröder[265])).

Mittlerer Brechungsindex für D-Linie $n_D = 1{,}542$, 2 V = 30°43′ (Murmann, Rotter[115])).

Bei 140° wird das Salz unter Verfärbung in rötlichblau wasserfrei (Rammelsberg[79])), es enthält dann aber bereits kleine Mengen basischen Salzes (Ephraim, Rosenberg[1001])).

Wäßrige Lösung von Kobaltazetat wird durch Auflösen von Kobaltkarbonat in Essigsäure hergestellt. Für die technische Darstellung verfährt man nach einem Patent der I. G. Farbenind. A.G.[1420]) so, daß man frisch gefälltes Kobaltihydroxyd mit der für die Bildung von Co^{II} erforderlichen Menge Kobaltmetallpulver und etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäure unter 2,5—3,25 Atm. Druck auf 120° erhitzt und schließlich von dem ungelösten $Co(OH)_3$ abfiltriert.

Die Farbe der Kobaltazetatlösung ist rot, mit einem Stich ins purpurrote. Eine Lösung mit 0,6% Co besitzt nach Pickering[941]) eine 1,25mal größere Farbintensität als eine $CoCl_2$-Lösung vom gleichen Co-Gehalt. Verdünnt man auf

Literatur S. 508.

0,002% Co, so werden die Farbintensitäten der beiden Lösungen gleich. Nach Durrant[634]) weicht das Absorptionsspektrum der Azetatlösung von den Spektren der einfachen Kobaltsalze etwas ab, indem das Zentrum der Absorptionsbande im sichtbaren Licht bei $\lambda = 5035$ Å liegt, während es sich bei den anderen Kobaltsalzen bei $\lambda = 5020$ Å befindet. Zufügen einer konzentrierten Kaliumazetatlösung verursacht einen Farbenumschlag in purpurblau. Das Maximum der Absorption liegt nun bei $\lambda = 5400$ Å (Durrant[634])). Weitere Absorptionsmessungen vgl. S. 208.

Dichte der Kobaltazetatlösungen nach Rakshit[1248]):

g $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4\,H_2O$ in 100 cm³ Lösung:	1	5	10
$D^{20^0}/_{20^0}$:	1,00565	1,02515	1,03895

Gefrierpunkte nach Calame[499]):

Mole $Co(C_2H_3O_2)_2$ in 1000 g H_2O	Gefrier-temperatur	i	Klassischer Diss.-Grad
0,241	—1,050	2,34	0,67
0,120	—0,538	2,41	0,71
0,060	—0,300	2,68	0,84

Elektrizitätsleitung:

Tabelle 164

Äquivalent-Leitvermögen Λ (in Ω^{-1}) von Kobaltazetatlösungen bei 0 und 25⁰ und den Verdünnungen v Liter/g Äquiv.:

v =	1	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	
Λ_{0^0} =	11,8	22,0	26,7	30,3	—	38,0	—	39,9	41,8	44,1	Jones,
Λ_{25^0} =	22,7	41,7	51,0	58,5	—	72,9	—	81,9	82,8	87,3	Jacobson[726])
Λ_{25^0} =	22,0	40,2	48,9	55,9	62,5	69,1	75,2	79,8	84,5	88,7	Sandonnini[786])
Λ_{25^0} =	—	—	—	—	66,5	73,2	78,8	83,2	87,6	91,6	Ley[514])

Messungen bei höheren Temperaturen s. West, Jones[761]).

Sandonnini[786]) untersuchte die Äquiv.-Leitfähigkeit von Gemischen von Kobaltazetat und Essigsäure bei 25⁰. Die folgende Tabelle enthält einen Auszug aus den Ergebnissen. Unter x ist die Zahl Äquivalente ½ CoO auf 1 Mol Essigsäure eingetragen:

x	v = 1	4	16	64	256	1024
0,0	1,48	3,28	6,56	12,6	25,28	48,9
0,025	1,98	3,12	5,47	—	—	—
0,05	2,93	4,25	6,24	10,9	21,38	43,8
0,1	4,87	6,93	8,98	12,5	21,3	41,8
0,2	7,95	11,7	15,3	18,8	25,2	40,9
0,5	15,1	24,6	32,3	38,5	44,7	54,3
1,0	21,98	40,2	55,9	69,1	79,8	88,7
x_{min} =	0,0052	0,0104	0,021	0,043	0,087	0,18

Wie in allen Gemischen von schwachen Säuren und ihrem Salz besteht auch hier für jede Verdünnung ein Minimum der Leitfähigkeit bei einem gewissen Wert von x, der in der Tabelle unter x_{min} eingetragen ist. x_{min} kann übrigens, wie Sandonnini[786]) zeigte, theoretisch berechnet werden.

Für den *Hydrolysegrad* h bei 18⁰ von Kobaltazetatlösungen der Normalität n erhielt Vesterberg[983]) nach einer Ausschüttelungsmethode mit Äther folgende Werte:

n =	½	⅕
h =	0,19	0,165%

Die von Denham (S. 248) gefundenen Zahlen für die Hydrolyse der Kobaltchloridlösungen sind fast ebenso groß wie die hier mitgeteilten Werte. Da aber normalionisierte Metallazetatlösungen bedeutend stärker hydrolysiert sind als die Chloridlösungen, deutet die geringe Hydrolyse des Kobaltazetates auf das Vorhandensein von Komplexen.

Kobalto-Uranylazetat, $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 7\,H_2O$, grünlichbraune (gelblichbraune) rhombische, nicht fluoreszierende Kristalle, isomorph mit den Uranyldoppelazetaten von Ni und Zn; a:b:c = 0,8756:1:0,9484 (Weselsky[108]), Rammelsberg[200, 284]), vgl. auch Grailich[103])).

$NaCo(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 9\,H_2O$, braungelbe monokline Kristalle, isomorph mit den Salzen $NaMe(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9\,9\,H_2O$ (Me = Mg, Mn^{II}, Fe^{II}, Ni, Co, Cu, Zn), die zum Mikronachweis des Natriums dienen. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemp. 4,025 g, 100 g Alkohol 0,042 g des Salzes (Erb[343b]), Schwarz[432a]), Caley[1636a])).

Kobaltoferriazetate vgl. Bd. IV/3, 2, B 374.

Kobalt(2)-oxalat, Kobaltooxalat

CoC_2O_4, wasserfrei, wird aus dem Dihydrat durch Trocknen bei 160—190° erhalten[757, 1263]). Dichte $D^{25}/_{4^0}$ = 3,021, Mol.-Vol. 48,7 (Birk, Biltz[1263])). 100 g Ameisensäure (95%) lösen bei 19,8° 0,04 g CoC_2O_4 (Aschan[879])).

$CoC_2O_4 \cdot 4\,H_2O$ scheidet sich aus kalten Lösungen von Kobaltsalz und Ammonoxalat allmählich ab. Lachsfarbenes Pulver (Ephraim[757]), Deakin, Scott, Steele[756])).

$CoC_2O_4 \cdot 3{,}5\,H_2O$ entsteht nach Kranig[1599]) bei der photochemischen Zersetzung von $K_3Co(C_2O_4)_3$ (vgl. S. 499). Rosafarbene Nadeln.

$CoC_2O_4 \cdot 2{,}25\,H_2O$ soll nach Chatterjee und Dhar[1203]) aus Kobaltsalz-Alkalioxalatlösungen bei 30° ausfallen.

$CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ wird aus Kobaltmetall, -oxyd oder -karbonat und wäßriger Oxalsäure oder aus Kobaltsalzlösungen beim Versetzen mit Oxalsäure oder Alkalioxalat in der Wärme erhalten (z. B. Schneider[97])). Man kann die Kobaltsalzlösung auch mit einem Überschuß an neutralem Kaliumoxalat bis zur Auflösung des zunächst entstandenen Niederschlages versetzen, mit Essigsäure stark ansäuern und erwärmen. Das Oxalat scheidet sich nun kristallinisch ab (Classen[252])). Die höheren Hydrate gehen bei langem Stehen an der Luft, beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 80—100° in das Dihydrat über (Deakin, Scott, Steele[756]), Ephraim[757])).

Das Dihydrat bildet ein hell rosenrotes kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop ein Haufwerk verfilzter Nadeln (Schneider[97])). Dichte $D^{19}/_{4^0}$ = 2,325, $D^{20,5}/_{4^0}$ = 2,296*) (Clarke[250])).

Beim Erhitzen bis 100° ist das Salz beständig, bei 160° wird es wasserfrei (siehe oben), bei 250—270° verglüht es unter Hinterlassung von Kobaltoxyd (Döbereiner[5]), Birk, Biltz[1263])). Bei Luftausschluß erhitzt, tritt Zerfall in Kobaltmetall, CO, CO_2 und H_2O ein (vgl. S. 87, sowie Brochet[1039])).

In Wasser ist Kobaltooxalat wenig löslich. 1 Liter der bei 18° gesättigten Lösung enthält 21,1 mg CoC_2O_4 = $0{,}143 \cdot 10^{-6}$ Mole CoC_2O_4 (Scholder, Gadenne, Niemann[1421])). Die wäßrige Lösung besitzt nach Versuchen von Scholder[1422]) (vgl. auch [1421])) eine auffallend geringe Leitfähigkeit.

*) Die Zahlen sind im Original für Anhydrid angegeben, beziehen sich aber wahrscheinlich auf 2-Hydrat.

Tabelle 165

Äquivalentleitvermögen Λ für 18° nach [1422])

g Äquiv. CoC_2O_4 pro Liter	$\Lambda_{18°}$	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
0,000018	105,6	0,99
0,000072	63,2	0,60
0,000143	47,4	0,45
0,000191	41,8	0,39
0,000286	33,6	0,32

Die letzte Spalte der Tab. 165 enthält die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte für die klassischen Dissoziationsgrade α ($\Lambda_\infty = 106$). Danach sollte Kobaltoxalat in der gesättigten Lösung nur zu etwa 1 Drittel dissoziiert sein, was aber angesichts des kleinen Salzgehaltes dieser Lösung sehr unwahrscheinlich ist. Eine befriedigende Erklärung erfahren die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung durch die Annahme, daß Kobaltoxalat in seinen Lösungen weitgehend in Form von Autokomplexen, etwa $Co[Co(C_2O_4)_2]$ oder noch verwickelteren zugegen sei.

In Säuren ist $CoC_2O_4 \cdot aq$ sehr wenig löslich[586]); in wäßriger Oxalsäure ist es ungefähr ebensowenig löslich wie in Wasser (Winkelblech[26])), dagegen löst es sich sehr leicht in Lösungen der Alkalioxalate[586]) (vgl. unten), Alkaliformiate[1423]) (S. 392), ebenso in Ammoniumkarbonat, auch ziemlich leicht in Ammoniak. In heißen Lösungen von Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulfat usw. ist es etwas löslich, fällt aber beim Erkalten wieder aus (Wittsein[30])).

Basisches Kobaltooxalat, $2\,Co(OH)_2 \cdot CoC_2O_4$ bildet sich nach Winkelblech[26]) beim Behandeln von wäßrigen Suspensionen von CoC_2O_4 mit KOH. Blauer Niederschlag.

Doppel-(Komplex-)Salze von Kobaltooxalat

Kobaltooxalat ist in Alkalioxalatlösungen leicht zu einer purpurroten Flüssigkeit löslich, die nach Durrant[634]) ein kürzeres und schärferes Absorptionsband gibt als die ebenfalls purpurroten Lösungen von $CoCO_3$ in $NaHCO_3$-Lösung (S. 384), und von $Co(C_2H_3O_2)_2$ in Alkaliacetat (S. 388). In der Lösung in Kaliumoxalat liegt das Zentrum der sichtbaren Absorptionsbande bei $\lambda = 518{,}3$ mμ, in der Lösung in Ammonoxalat bei $\lambda = 516{,}0$ mμ also bedeutend näher dem Violett als in den vorgenannten Lösungen. Nach Vránek[984]) liegt dagegen das Maximum der Absorption in den Lösungen in Kaliumoxalat bei 524 mμ. Die Absorptionskurve (Fig. 122) stimmt mit den Spektren der einfachen dissoziierten Kobaltosalze nahezu überein (vgl. S. 208). Hieraus und aus Überführungsversuchen schließt Vránek, daß das in den Oxalatlösungen zweifellos vorhandene Komplexion weitgehend in seine Komponenten zerfallen ist.

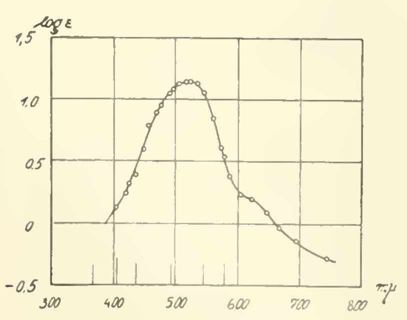


Fig. 122. Molarer Extinktionskoeffizient (ε) von Kaliumkobalt(2)-oxalat-Lösung nach Vránek[984]).

Hakomori[1807]) fand, daß mit Oxalsäure versetzte Kobaltsulfatlösungen ein Maximum der Absorption im Ultraviolett (~ 290 mμ) zeigen, wenn sie auf 1 Atom Kobalt 1 Mol Oxalsäure enthalten. Weiter geben Lösungen,

die weniger als diese Menge Oxalsäure enthalten, mit Alkalilauge sofort einen Niederschlag, wenn dagegen größere Mengen Oxalsäure zugegen sind, färbt sich die Lösung auf Laugezusatz zuerst blau und scheidet erst allmählich einen Niederschlag ab. Hakomori schließt daraus auf die Existenz von Komplexen mit 1 Co auf 1 C_2O_4.

Deakin, Scott und Steele[756]) suchten die Zusammensetzung der Komplexionen aus den Lösungsgleichgewichten von Kobaltooxalat in Kaliumoxalatlösungen festzustellen; vgl. hierzu die analogen Messungen an FeC_2O_4, ds. Hdb. IV, 3, 2 B 88. In der Bildungsgleichung des Komplexions

$$m\,C_2O_4'' + n\,CoC_2O_4 \rightleftarrows Co_n\,(C_2O_4)_{m+n}$$

ist bei Anwendung eines Überschusses an CoC_2O_4 dessen gelöste Menge konstant; nach dem Massenwirkungsgesetz muß also der Ausdruck $\frac{[Co_n(C_2O_4)_{m+n}]}{[C_2O_4'']^m} = K[CoC_2O_4]^n = KB$ für eine gegebene Temperatur konstant sein. Bezeichnet man die Gesamtkonzentration der Lösung an Kobalt mit C, an Oxalat mit A, so ergibt eine einfache Überlegung

$$KB = (C/n)/(A - (m + n)C/n)^m$$

Tabelle 166

Isothermen im System $K_2C_2O_4$ — CoC_2O_4 — H_2O · (D = $CoK_2(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$)

Temperatur	A	C	Feste Phase	KB berechnet für m = 1, n = 1	KB berechnet für m = 2, n = 2	KB berechnet für m = 2, n = 3
25° C	0,155	0,0068	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,048	0,17	0,109
	0,213	0,0119	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,063	0,169	0,106
	0,311	0,0254	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,0975	0,189	0,120
	0,364	0,0340	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,115	0,195	0,120
	0,582	0,079	D	0,186	0,221	0,130
49° C	0,272	0,0254	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,115	0,261	0,160
	0,659	0,112	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,258	0,298	0,170
	1,022	0,222	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,383	0,333	0,175
	1,380	0,338	CoC_2O_4 (feste Lösung)	0,483	0,345	0,171

Wie aus Tab. 166 hervorgeht, weisen die KB-Werte die beste Konstanz auf, wenn m = 2, n = 3 gesetzt werden, insbesondere bei 49° ist die Übereinstimmung der KB-Werte sehr gut. Die weniger befriedigende Übereinstimmung bei 25° wird darauf zurückgeführt, daß sich die Lösungsgleichgewichte bei dieser Temperatur äußerst langsam einstellen und in manchen Fällen nicht ganz erreicht worden sein dürften.

Das in Lösung befindliche Komplexion soll also nach diesen Versuchen die Zusammensetzung $[Co_3(C_2O_4)_5]''''$ besitzen. In festem Zustande sind dieser Zusammensetzung entsprechende Doppelsalze nicht isoliert worden.

Kalium-Kobaltooxalat, $K_2Co(C_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, kristallisiert aus den warm gesättigten Lösungen der Komponenten beim Abkühlen aus. Im System $K_2C_2O_4$—CoC_2O_4—H_2O (Tab. 166) ist das Doppelsalz bei 25° nur neben Lösungen mit mehr als 0,5—0,6 Molen C_2O_4''/l beständig. In verdünnteren Lösungen besteht der Bodenkörper aus $CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, das etwas $K_2C_2O_4$ in fester Lösung aufgenommen hat. Bei 49° scheint das Doppelsalz entweder überhaupt nicht existenzfähig zu sein, oder die Versuche sind nicht bis zu hinreichend hohen $K_2C_2O_4$-

Literatur S. 508.

Konzentrationen fortgeführt worden, jedenfalls bilden in dem ganzen untersuchten Konzentrationsbereiche die erwähnten festen Lösungen den Bodenkörper (Deakin, Scott, Steele[756])).

Das Kalium-Kobaltooxalat bildet rote rhombische Prismen, die sich nach Rammelsberg[88]) in Wasser klar lösen, nach Deakin, Scott und Steele[756]) aber durch Wasser sofort in die Komponenten zerlegt werden. Durch einen Überschuß an Kaliumoxalat wird der Zerfall verhindert (vgl. auch Vránek[984])). Absorptionsspektrum der Lösung vgl. S. 390. Das Salz wird beim Erwärmen auf 45—50°, oder beim Aufbewahren im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei[1492]).

Spacu und Voicu[1492]) formulieren es als $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K_2 \cdot 4\ H_2O$.

Ammonium-Kobaltooxalate:

$(NH_4)_2Co(C_2O_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ kristallisiert aus heiß gesättigten, mit einem Überschuß an Kobaltoxalat gekochten Ammoniumoxalatlösungen beim Abkühlen und längeren Stehen.

Braune, dünne, durchsichtige, vierseitige Kristallblätter oder Krusten, die mehrere Millimeter große Kristalle enthalten. Von dem etwa gleichzeitig entstandenen folgenden Salz kann die Verbindung durch Auslesen unter der Lupe getrennt werden. Aus dem gleichen Volumen Wasser läßt sich die Verbindung umkristallisieren. In Berührung mit Wasser tritt zwar zunächst Abscheidung von Kobaltoxalat ein, das sich aber beim Erwärmen wieder löst. Beim Erhitzen schmilzt das mit etwas Wasser befeuchtete Salz fast unzersetzt in seinem Kristallwasser: bei stärkerem Erhitzen tritt unter Violettfärbung Wasserverlust und schließlich Zersetzung ein (Ephraim[757])).

$2\ (NH_4)_2C_2O_4 \cdot CoC_2O_4 \cdot 6\ H_2O$ entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie das vorige Salz bei Anwendung einer kleineren Menge Kobaltoxalat.

Rosafarbene mikroskopische Blättchen, die sich gegen Wasser und beim Erhitzen ebenso verhalten wie das vorige Salz[757]).

Das Salz wurde bereits von Winkelblech[26]) hergestellt, der ihm aber eine abweichende Formel zusprach[757]).

Verbindungen von Kobaltooxalat mit Alkaliformiaten wurden von Scholder, Gadenne und Niemann[1423]) durch Erhitzen von Kobaltoxalat mit den Formiaten der Alkalien und wenig Wasser erhalten. Die Salze kristallisieren beim Abkühlen. Sie werden durch Wasser zersetzt, gegen konzentrierte Formiatlösung sind sie beständig. Folgende Salze wurden gewonnen:

$CoC_2O_4 \cdot 2\ HCOOK$, sehr feiner braunstichig hellroter Niederschlag, aus mikroskopischen würfelförmigen Kristallen.

$CoC_2O_4 \cdot 3\ HCOONa$, tief weinrote Kristalle in Form des eisernen Kreuzes.

$CoC_2O_4 \cdot HCOONH_4 + H_2O$, kristallinischer Niederschlag, aus quadratischen Säulen bestehend.

$CoC_2O_4 \cdot K_2S_2O_3$ kristallisiert aus einer Lösung von Kobaltoxalat in heißer, konzentrierter Kaliumthiosulfatlösung beim Abkühlen. Dunkel rotviolette, mikroskopische, rechteckige Tafeln, gegen kaltes Wasser kurze Zeit beständig (Scholder, Linström[1712])).

Kobaltomalonat, $Co \cdot C_3H_2O_4 \cdot 2\ H_2O$, himbeerrote, monokline Kriställchen, $a:b:c = 1{,}6797:1:1{,}0005$, $\beta = 58^\circ 14'$ (Finkelstein[155]), Haushofer[266])). Dichte und Löslichkeit s. Tab. 168.

Tabelle 167

Gefriertemperaturen der wäßrigen Lösung nach Tower[578])
(Mol.-Gew. berechnet für $CoC_3H_2O_4$ = 161)

g Salz in 100 g Wasser	Gefrier-temperatur	Mol-Gew.
1,1995	—0,201	114
0,8402	—0,169	95
0,5998	—0,115	99
0,2999	—0,066	86

Molare Leitfähigkeit μ bei 18° der wäßrigen Lösung nach Tower[578]):

v =	16	32	64	128	256	512	1024	Liter/Mol
μ =	30,0	34,7	41,2	51,2	64,0	80,4	99,3	Ω^{-1}

Doppelsalze. Kalium-Kobaltomalonat, $K_2Co(C_3H_2O_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (4 H_2O nach Lord[692])) aus Lösungen von $CoCO_3$ und K_2CO_3 in Malonsäure, rote Kristalle (Percival, Wardlaw[1600])), s. Tab. 168.

Ammonium-Kobaltomalonat, $(NH_4)_2Co(C_3H_2O_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, rosafarbene, rechteckige Kristallblättchen, in Wasser sehr leicht löslich (Riesenfeld, Klement[1112])), s. Tab. 168.

Tabelle 168

Dichte und Löslichkeit von Co-malonat und seinen Doppelsalzen nach Lord[692]) (mal = $C_3H_2O_4$)

	D 18°	g wasserfr. Salz in 100 g Lösung (18°)
$Co\,mal \cdot 2H_2O$	2,279	1,353
$(NH_4)_2Co \cdot mal_2 \cdot 4H_2O$	1,804	10,61
$K_2Co \cdot mal_2 \cdot 4H_2O$	2,234	4,26
$Rb_2Co \cdot mal_2 \cdot 4H_2O$	2,131	—
$Cs_2Co \cdot mal_2 \cdot 4H_2O$	2,682	14,23

Lord[692]) hat auch Gefrierpunktserniedrigung und Leitvermögen der in Tab. 168 verzeichneten Doppelsalze gemessen und festgestellt, daß diese Größen sich von den additiv berechneten weit entfernen. Es ist demnach in den Lösungen $R_2Co(C_3H_2O_4)_2$ eine starke, aber keineswegs vollständige Komplexbildung festzustellen.

Kobaltosuccinat, $CoC_4H_4O_4$ (wasserhaltig?), aus $CoCO_3$ und Bernsteinsäure. Monokline Kristalle (Handl[116])).

Gefrierpunkte der wäßrigen Lösuung nach Tower[578]): (Mol.-Gew. berechnet für $CoC_4H_4O_4$ = 175).

g Salz in 100 g Wasser	Gefrier-temperatur	Mol.-Gew.
1,0125	—0,176	110
0,8646	—0,156	106
0,5062	—0,094	103
0,4323	—0,084	98
0,2531	—0,057	85

Literatur S. 508.

Molare Leitfähigkeit μ der wäßrigen Lösung bei 18° nach Tower[578]) (interpolierte Werte):

v	= 16	32	64	128	256	512	1024	Lit./Mol
μ_{18°	= 63,7	76,8	91,2	107,9	124,6	142,4	157,5	Ω^{-1}

Hakomori[1807]) erhielt bei Messungen der Lichtabsorption von Kobaltsulfatlösungen, die mit steigenden Mengen Natriumsuccinat versetzt waren, keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines Kobalt-Bernsteinsäure-Komplexes. Alkalilauge fällt aus den mit großem Überschuß an Succinat versetzten Kobaltlösungen sofort einen Niederschlag.

$CoK_2(C_4H_4O_4)_2$ ist von Reynolds[505a]) dargestellt worden.

Kobaltomalat, $CoC_4H_4O_5 \cdot aq$, wurde von Traube[515]) durch Umsetzung zwischen Kobaltsulfat und Strontiummalat, von Pickering[941]) durch Behandeln von $CoCO_3$ mit Äpfelsäure dargestellt. Aus der letzten Lösung fällt Alkohol eine Gallerte, die sich zu einem rosa gefärbten, in Wasser leicht löslichen Pulver trocknen läßt. Die Lösung oder auch eine Lösung von $CoCl_2$ und Kaliummalat scheidet allmählich kristallinisches Kobaltomalat aus. Es enthält nach dem Trocknen bei 100° 2 Mole Wasser, bei 150° wird es unter leichter Zersetzung wasserfrei. 100 ccm der bei 10° gesättigten Lösung enthalten 0,14 g Co.

Molare Leitfähigkeit μ bei 18° der Kobaltomalatlösung nach Tower[578]) (interpolierte Werte):

v	= 16	32	64	128	256	512	1024	Lit./Mol
μ_{18°	= 22,8	27,8	34,2	43,0	55,2	70,7	90,3	Ω^{-1}

Pickering beschreibt auch ein basisches Kobaltmalat und ein Kaliumkobaltomalat.

Ebensowenig wie in Succinatlösungen konnte Hakomori[1807]) in Malatlösungen durch Absorptionsmessungen die Existenz eines Komplexions nachweisen. Alkalilauge scheidet aus den Lösungen sofort einen Niederschlag ab. (Vgl. jedoch S. 204).

Kobalto-d-tartrat, $Co \cdot C_4H_4O_6 \cdot aq$, (weinsaures Kobalt). Bei Einwirkung von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ auf Weinsäure tritt zunächst eine tief rote Lösung auf (vgl. S. 395), aus welcher das Tartrat allmählich kristallinisch ausfällt (Tower[532]), Pickering[941])). Über die Bildung aus Kaliumtartraten und Kobaltsalzen vgl. S. 395.

Bei Siedetemperatur fällt wasserfreies Kobalttartrat als blaßrotes Pulver aus, das sich in kaltem oder heißem Wasser praktisch nicht löst (Tower[532])).

Der bei Zimmertemperatur erhaltene Niederschlag hat nach Chatterjee und Dhar[1203]) die Zusammensetzung $Co \cdot C_4H_4O_6 \cdot 2{,}5\ H_2O$ und geht bei 60° in das wasserfreie Salz über. Wikul[1601]) stellte an einem aus tartrathaltiger Lösung von $Na_3Co(NO_2)_6$ bei monatelangem Stehen abgeschiedenen kristallinischen Niederschlag die Zusammensetzung $Co \cdot C_4H_4O_6 \cdot 2\ H_2O$ fest. Der Niederschlag wird bei 120° wasserfrei.

Für die Löslichkeit ihres 2,5-Hydrates fanden Chatterjee und Dhar[1203]) folgende Werte: 1 Liter Wasser löst bei 29° 1,85 g, bei 84° 2,45 g Salz. Diese Angaben stimmen gar nicht mit den Beobachtungen von Tower[532]) an einem in der Kälte hergestellten Kobaltotartrat überein, das in rosa gefärbten kristallinischen Krusten gewonnen wurde und von dem sich in einem Liter Wasser von 18° mehr als 6,7 g lösten.

Das Kobaltotartrat scheint demnach in mehreren, nicht nur durch den Wassergehalt, sondern auch durch die Löslichkeit und wahrscheinlich auch andere Eigenschaften unterschiedenen Formen zu existieren. Die Unterschiede in den

Eigenschaften sind vielleicht auf einen verschieden großen Polymerisationsgrad der Salze zurückzuführen (vgl. nachstehend bei Kobalttartratlösung).

Kobalttartratlösung: Die festen kristallinischen Kobalttartrate lösen sich in Wasser, soweit sie überhaupt eine meßbare Löslichkeit besitzen, zu nicht sehr intensiv rot gefärbter Lösung.

Durch Sättigen von Weinsäure mit Kobaltohydroxyd oder Kobaltkarbonat, oder auch durch Versetzen von Kobaltchlorid mit Kaliumtartratlösung lassen sich Lösungen herstellen, die viel mehr Kobalt enthalten, als der Löslichkeit der kristallisierten Kobalttartrate entspricht. Die Lösungen sind in konzentriertem Zustande tief purpurrot, die Farbenintensität beträgt ein Vielfaches der Farbtiefe von Kobaltchloridlösungen von gleichem Kobaltgehalt. Bei der Umsetzung von Kobaltsalz mit Kaliumtartrat in sehr konzentrierter Lösung scheidet sich ein amorpher purpurroter Niederschlag ab. Die ganze Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer Gallerte, verflüssigt sich aber nach einigen Tagen, worauf das schwach gefärbte kristallinische Tartrat gemengt mit Kaliumkobaltotartrat (vgl. S. 396) ausfällt. Pickering[941]) nimmt an, daß in der stark gefärbten Kobalttartratlösung hauptsächlich ein amorphes, in Wasser leicht lösliches (aktives) Kobalttartrat vorhanden sei, das sich allmählich in die kristalline, schwach gefärbte, in Wasser wenig lösliche (normale) Modifikation des Tartrates umwandelt (vgl. auch S. 394).

Tower[532, 578]) bestimmte Gefrierpunkte und molare Leitfähigkeiten der wäßrigen Lösungen des bei niederer Temperatur gewonnenen kristallinen Salzes (vgl. oben):

Tabelle 169

Gefriertemperaturen der Kobalttartratlösungen
(Ber. Mol.-Gew. für $Co \cdot C_4H_4O_6 = 207$)

g Salz in 100 g Wasser	Gefrier-temperatur	Mol.-Gew.
0,6739	—0,062	207
0,6505	—0,059	207
0,3370	—0,037	173
0,3252	—0,036	170
0,1685	—0,021	153
0,1626	—0,021	146

Tabelle 170

Molares Leitvermögen μ der Kobalttartratlösungen bei 18°
(Interpolierte Werte)

v =	32	64	128	256	512	1024	Liter/Mol
μ_{18° =	30,5	41,1	55,5	72,4	94,2	118,0	Ω^{-1}

Aus den vorstehenden Bestimmungen muß geschlossen werden, daß Kobalttartrat in der wäßrigen Lösung weitgehend komplex ist.

Dies geht auch daraus hervor, daß die Fällung des Kobalts mit OH'- oder CO_3''-Ionen durch Zusatz von Alkalitartrat verhindert wird. Aus Bestimmungen des Absorptionsspektrums, der elektrischen Leitfähigkeit, des Drehungsvermögens, aus ultramikroskopischer Beobachtung und kolloidchemischer Behandlung schließt Hakomori[1424]), daß die Komplexionen auf 1 Atom Kobalt 1 Mol Tartrat enthalten (vgl. auch Tower[532])).

Doch genügt die Anwesenheit von 1 Mol Tartrat auf 1 Atom Kobalt nicht, um die Abscheidung von Kobalthydroxyd durch Alkalilauge vollständig zu ver-

hindern. Vielmehr entsteht in solchen Lösungen nach Tower[532]) auf Zusatz von 0,5 Mol KOH ein flockiger Niederschlag. Wenn die Lösung 1,5 Mole KOH enthält, löst sich der Niederschlag wieder, er wird aber durch einen Überschuß an Alkalilauge neuerlich gefällt. Natriumkarbonat verhält sich insofern abweichend von Alkalilauge, als der Tartratkomplex durch einen Überschuß des Reagens zunehmend stabilisiert wird (Grossmann, Loeb[794])). Ammoniak führt den Tartratkomplex vollständig in den Ammoniakkomplex des Kobalts über (Hakomori[1424])).

Die mit Alkalilauge alkalisch gemachten Kobalttartratlösungen oxydieren sich an der Luft leicht, indem Co^{II} in Co^{III} übergeht, mit der Oxydation ist eine Farbenänderung von rotviolett über blauviolett in grün verbunden, schließlich scheidet sich braunes Kobaltihydroxyd ab. Verdünnte Lösungen oxydieren sich rascher als konzentrierte. Die Lösungen in Natriumkarbonat sind gegen Oxydation viel weniger empfindlich (Grossmann, Loeb[794]), vgl. auch S. 205).

Über Absorptionsspektrum und Rotationsdispersion der Kobalttartratlösungen vgl. Grossmann, Loeb[794]), Bruhat[1040]) und Hakomori[1424]).

Natrium-Kobaltotartrat, $Na_2Co(C_4H_4O_6)$, scheidet sich aus neutralen Lösungen ab, die ein Kobaltsalz mit einem Überschuß von Natriumtartrat enthalten. In wäßriger Lösung ist das Salz normal dissoziert, die Lösung zeigt das Absorptionsspektrum der einfachen $Co^{\cdot\cdot}$-Salze und schwachen Zirkulardichroismus (Mathieu[1906d])).

$Na_2Co(C_4H_4O_6) \cdot x\,H_2O$ entsteht aus sehr konzentrierten alkalischen Lösungen von Co^{II}-Salz und Natriumtartrat. Die wäßrige Lösung besitzt wie die des vorigen Salzes eine Absorptionsbande im Grün, die Rotationsdispersion ist jedoch anomal und der Zirkulardichroismus sehr deutlich. Die Verbindung wird als Komplexsalz $Na_2[Co(C_4H_4O_6)] \cdot aq$ aufgefaßt (Mathieu[1906d])).

Kalium-Kobaltotartrat, $K_2Co(C_4H_4O_6)_2 \cdot 4\,H_2O$, wurde von Pickering[941]) aus Lösungen von Kobaltchlorid und überschüssigem Kaliumtartrat erhalten. Kleine rosa gefärbte quadratische Platten, die bei 150° wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, siedendes Wasser zersetzt unter Bildung von Kobaltotartrat.

Durch Zugabe von KOH zu Lösungen von $CoCl_2$ in überschüssigem Kaliumtartrat erhielt Pickering Niederschläge, die je nach den Herstellungsbedingungen verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Tower[532]) versuchte vergeblich, reines Kaliumkobaltotartrat durch Einwirkung von $CoCO_3$ auf Weinsteinlösung zu erhalten. Beim Eindunsten oder Erhitzen der Lösung fiel im wesentlichen das normale Kobaltotartrat aus.

Kobaltoracemat, $CoC_4H_4O_6 \cdot aq$, (traubensaures Kobalt), wurde von Winkelblech[26]) und Fresenius[41b]) durch Eindunsten der Lösung von Kobalthydroxyd oder Kobaltazetat in Traubensäure in Form blaßroter Kristallkörner oder -krusten erhalten. Das Salz ist in Wasser schwer, in Traubensäure besser, in Alkalilauge leicht löslich.

Nach Pickering[941]) existieren außer einer amorphen Form (s. S. 395) zwei metamere kristalline Formen des Kobaltoracemats, und zwar:

$CoC_4H_4O_6 \cdot 1\,H_2O$ scheidet sich aus der heißen Lösung von $CoCO_3$ in Traubensäure beim Abkühlen in karminroten, rhombischen Tafeln ab, die bei 140° wasserfrei werden. 100 ccm der bei 10° gesättigten Lösung enthalten 0,027 g Co.

$CoC_4H_4O_6 \cdot 3\,H_2O$ entsteht beim Kochen der vorigen Verbindung mit Wasser oder auch bei der Umsetzung von $CoCl_2$ mit konz. Kaliumracematlösung neben

Kalium-Kobaltracemat. Unregelmäßige bräunliche Kristalle, die bei 100—150° 1 Mol Wasser verlieren und bei 190° wasserfrei werden. 100 ccm der bei 10° gesättigten Lösung enthalten weniger als 0,01 g Co.

Kalium-Kobaltoracemat, $K_2Co(C_4H_4O_6)_2 \cdot 2\,H_2O$, weiße kleine, in Wasser unlösliche Tafeln (Pickering[941]), vgl. auch Fresenius[41b])).

Kobaltocitrat, $Co_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2\,H_2O$, wird nach einiger Zeit aus der Lösung von $CoCO_3$ in Citronensäure in sehr kleinen Kristallen erhalten. 100 ccm der bei 10° gesättigten Lösung enthalten 0,08 g Co. Das Salz behält die 2 Mole Wasser beim Erhitzen auf 100°, bei 150° wird es wasserfrei (Pickering[941])).

Die wäßrige Lösung des Citrates ist 1,62 mal intensiver gefärbt als eine $CoCl_2$-Lösung von gleichem Kobaltgehalt[941]).

Versetzt man die Lösung von $CoCO_3$ in Citronensäure vor der Abscheidung der Kristalle mit Alkohol oder dampft man sie ein, so erhält man das Kobaltcitrat als amorphen Niederschlag oder als schuppige Masse, viel intensiver gefärbt als das kristallisierte Produkt und in Wasser sehr leicht zu einer tief purpurroten Flüssigkeit löslich. Die Umwandlung in die kristalline Modifikation erfolgt allmählich beim Stehen der Lösung (Pickering[941])). Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei Tartrat S. 395; auch bei Racemat, Malat, Glycerinat wird die Bildung der amorphen, stark gefärbten, in Wasser leicht löslichen Formen beobachtet.

Kobalt-Hydrocitrat, $Co(C_6H_6O_7)_2 \cdot 2\,H_2O$, wird bei längerem Erhitzen im Luftstrom auf 80—85° wasserfrei und hat dann die Dichte 1,851 (Clark, Buckner[1073])) Auch andere saure Citrate des Kobalts sind beschrieben.

Aus Messungen der Lichtabsorption an Lösungen von Kobaltsulfat, die mit steigenden Mengen Citronensäure versetzt waren, schließt Hakomori[1807]) auf die Existenz von Komplexionen, die auf 1 Atom Co 1 Mol Citronensäure enthalten. Die Komplexe sind allerdings nicht sehr beständig, da Alkalilauge aus den Lösungen sofort Niederschläge fällt.

Kalium-Kobaltocitrate

$K_4Co(C_6H_5O_7)_2$ kristallisiert nach Pickering[941]) aus der gesättigten Lösung von Kobaltcitrat in konzentrierter Kaliumcitratlösung. Weißes Salz, das beim Befeuchten mit Wasser rot wird. Die bei 10° gesättigte, tief gefärbte Lösung in Wasser enthält auf 100 ccm Wasser 3,04 g Co. KOH scheidet aus der Lösung eine tief blaue Gallerte ab, die sich allmählich in eine rote Lösung und einen braunen Niederschlag umsetzt.

$KCoC_6H_5O_7 \cdot 4\,H_2O$, rote Tafeln, die bei 100° allmählich wasserfrei werden. Bei 10° lösen sich in 100 ccm Wasser 1,05 g Co (Pickering[941])).

Ammonium-Kobaltocitrat, $(NH_4)_4Co(C_6H_5O_7)_2$, scheidet sich aus der Lösung von Kobaltcitrat in starkem Ammoniak beim Eindunsten im Vakuum als rosa gefärbter kristallinischer Körper ab. Dichte = 1,686. In Wasser ohne Hydrolyse löslich, beim Erhitzen entweicht unter Zersetzung des Komplexes Ammoniak. Aus trockenem Kobaltcitrat und NH_3-Gas ist die Verbindung nicht herstellbar (Clark, Buckner[1073])). Ein 4-Hydrat dieses Salzes, schokoladebraun, kristallinisch, wird von Landrin[270]) beschrieben.

Kobaltrubeanat, $CoC_2N_2S_2H_2 \cdot 2\,H_2O$, rotbraunes hygroskopisches Pulver, das bei 130° noch nicht wasserfrei ist und sich oberhalb 160° zersetzt. 1 Teil des Salzes braucht zur Auflösung mehr als 150000 Teile Wasser. Die Verbindung kann deshalb zur quantitativen Abscheidung des Kobalts für Zwecke der analytischen Be-

stimmung verwendet werden. In äußerst verdünnten Kobaltlösungen entsteht auf Zusatz von Rubeanwasserstoffsäure eine gelbe Färbung, an der 1 Teil Kobalt in 30 Millionen Teilen Wasser noch zu erkennen ist (P. Ray und R. M. Ray[1266]).

Kobaltoacetylacetonat, $Co(C_5H_7O_2)_2$, entsteht unter großer Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von 2 Molen Acetylaceton auf 1 Mol gefälltes $Co(OH)_2$. Das Reaktionsprodukt wird durch Behandeln mit kaltem Chloroform von dem in geringer Menge gleichzeitig gebildeten Kobaltiacetylacetonat befreit. Aus warmem Chloroform umkristallisiert bildet das Salz rosenrote, sehr feine, glänzende Nadeln, die beim Erwärmen ohne zu schmelzen in roten Dampf übergehen, welcher sich beim, Abkühlen zu glänzenden rubinroten Kristallen verdichtet. Die Dampfdichtebestimmung mit Amylbenzoat als Heizflüssigkeit ergibt für das gasförmige Kobaltoacetylacetonat das einfache Molekulargewicht.

In warmem Wasser, warmem Chloroform, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers löst sich die Verbindung. Aus den Lösungen in Alkohol oder Aceton kristallisieren Solvate mit 1 Mol Kristallalkohol bzw. -aceton (Gach[540a]). Die spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 20° beträgt $30{,}21 \cdot 10^{-6}$, die Magnetonenzahl 21 (Feytis[827c], Weiss[827d], vgl. auch Cambi, Szegö[1794]). Wegen des Absorptionsspektrums der alkoholischen Lösung vgl. Morgan, Moss[928b]).

$Na[Co(C_5H_7O_2)_3]$, hellrosa gefärbte haarfeine Nadeln, in Wasser und Alkohol fast unlöslich (Rosenheim, Garfunkel[827]). Vgl. hierzu die verwandten Verbindungen von Co^{III}, S. 508.

Kobalt(2)-silikat, Kobaltosilikat

CoO und SiO_2 sind in geschmolzenem Zustande miteinander nur beschränkt mischbar. Gemische von 10% CoO und 90% SiO_2 geben z. B. bei 1725° zwei deutlich getrennte Schichten, von denen die eine fast reines SiO_2 ist (Greig[1425]).

Kobalto-ortho-silikat, Co_2SiO_4, entsteht beim Erhitzen der Oxydkomponenten oder ihrer Hydrate im Mengenverhältnis 2 CoO : 1 SiO_2 auf 950—1230° (Rüger[1170b]), Pukall[928c]), doch ist nach Rüger auch die doppelte Menge SiO_2 zulässig. Reduzierend wirkende Ofenatmosphäre ist fernzuhalten, evtl. glüht man unter Durchleiten von Sauerstoff (Biltz, Lemke[1872]). Gorgeu[295]) erhielt Co_2SiO_4 beim Schmelzen von $CoCl_2$ und SiO_2 im feuchten CO_2-Strom, Bourgeois[340]) beim mehrstündigen Erhitzen eines innigen Gemenges von CoO, $CoCl_2$ und viel überschüssiger, gefällter Kieselsäure zur lebhaften Rotglut. Zur Entfernung der überschüssigen Kieselsäure wird das Glühprodukt zunächst mit konzentrierter Alkalilauge, dann mit Wasser oder Salzsäure behandelt. Das Orthosilikat ist nach Hedvall[944]) wahrscheinlich auch in der Schmelze enthalten, die man aus 1 CoO, 1 SiO_2 und KCl als Flußmittel bei 1100—1300° erhält.

Co_2SiO_4 bildet rhombische Mikrokristalle von der Form und den optischen Eigenschaften des Olivins (Bourgeois). Die Kristalle sind nach Bourgeois, Pukall violett, nach Gorgeu, Hedvall rot, nach Biltz, Lemke im auffallenden Licht schwarzrot, im durchfallenden Licht dunkelrot. Dichte D = 4,63 (Bourgeois[340]), $D^{25}/_4$ = 4,677 (Biltz, Lemke[1872]), Schmelzpunkt = 1345° C [1872]). Absorptionsspektrum bei Hill, Howell[1191]), vgl. auch S. 198. Salzsäure zersetzt unter Bildung gallertiger Kieselsäure (Bourgeois[340]).

Kobalto-meta-silikat ist wasserfrei und als Hydrat bekannt.

$CoSiO_3$ (wasserfrei) entsteht nach Rüger[1170b]) beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol CoO und 2 Mol SiO_2 auf 900°, nach Pukall[928c]) beim Erhitzen

Literatur S. 508.

des Gemisches der äquivalenten Mengen von $Co(OH)_2$ und SiO_2-Hydrat. Die Reaktion tritt bei etwa 960° ein, ist aber erst bei 1230—1350° vollständig.

$CoSiO_3$ ist nach Rüger dunkelviolett, nach Pukall rotviolett kristallinisch. Es wird durch warme Salzsäure zersetzt.

$CoSiO_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht beim Versetzen einer 2%igen $CoSO_4$-Lösung mit einer 0,5%igen Lösung von Natriummetasilikat bei Zimmertemperatur oder bei 60° als bläulichroter amorpher Niederschlag (Schwarz, Mathis[1158]), der bei 1230° in das wasserfreie $CoSiO_3$ übergeht (Pukall[928c]). Über die Anlagerung von Ammoniak vgl. S. 423.

Ältere Angaben über die aus Kobaltsalzlösungen durch Wasserglas entstehenden Niederschläge vgl. bei Bidtel[396]), über Kobaltsilikat als Niederschlagsmembran vgl. Walden[397]).

Kobaltotetrasilikat, $CoSi_4O_9$, wird durch Erhitzen von Tetrasilikato-chlorotriammin-kobalt $[Co(NH_3)_3ClSi_4O_9]$ oder von Silikato-tetrammin-kobaltichlorid $[Co(NH_3)_4Si_4O_9]Cl$ als marineblau gefärbter Körper erhalten, der durch verdünnte Alkalilauge auch beim Kochen nicht zersetzt wird (Schwarz, Bausch[1072b])).

Doppelsilikate:

Natrium-Kobaltosilikat, $Na_4Co(SiO_3)_3$?, wird von Jindal[1249]) in den blauen Lösungen vermutet, die man durch Lösen von gefälltem Kobaltosilikat in überschüssigem Natriumsilikat erhält. Oxydationsmittel färben die Lösung unter Bildung von Kobalt-(3)-verbindungen grün (vgl. S. 508).

Kalium-Kobaltosilikat, $K_2O \cdot CoO \cdot 3\,SiO_2$, wurde von Duboin[1068]) dargestellt. Man trägt in geschmolzenes Kaliumfluorid (40 g) ein Gemenge von SiO_2 (8 g) und CoO (6,6 g) ein, läßt nach Auflösung abkühlen, setzt 100 g KCl in 2—3 Teilen zu und erhitzt längere Zeit auf dunkle Rotglut. Die Schmelze wird schließlich mit Wasser behandelt, wobei das Doppelsilikat neben etwas CoO und Kristallen der Verbindung $KCl \cdot K_2O \cdot CoO \cdot 4\,SiO_2$ (s. unten) zurückbleibt. Man trennt auf Grund der Verschiedenheiten im spez. Gewicht mit einer schweren Lösung.

Dunkelblaue längliche Kristalle, D = 2,8. Säuren lösen leicht, siedende Ammoniumchloridlösung zersetzt unter Bildung farbloser Kieselsäure in der Form der Kristalle des Doppelsilikates.

Kalium-Kobaltosilikat ist nach Duboin die Grundsubstanz der Smalte (Kobaltglas), also des Körpers, den man bis zum Ende des 19. Jahrhunderts zum Blaufärben in der Glasindustrie verwendete. Über das Absorptionsspektrum von Kobaltglas vgl. S. 198.

$KCl \cdot K_2O \cdot CoO \cdot 4\,SiO_2$ entsteht neben der vorstehenden Verbindung, besonders wenn die Menge CoO in dem Schmelzgemisch herabgesetzt wird. Blaue, wahrscheinlich rhombische Kristalle, heller gefärbt, größer und weniger gestreckt als die Kristalle der Verbindung $K_2O \cdot CoO \cdot 3\,SiO_2$. $D^{0°} = 2{,}57$, Brechungsindex $n = 1{,}505 \pm 0{,}003$. Löslichkeitsverhältnisse und sonstiges Verhalten wie bei der vorstehenden Verbindung (Duboin[1068, 1493])).

$KBr \cdot K_2O \cdot CoO \cdot 4\,SiO_2$ und **$KJ \cdot K_2O \cdot CoO \cdot 4\,SiO_2$** entstehen analog der KCl-Verbindung, wenn man in dem Schmelzgemisch das KCl durch KBr bzw. KJ ersetzt. Die Verbindungen sind isomorph mit dem Chlorosilikat und wie dieses in HCl löslich. Dichten $D^{0°} = 2{,}80$ bzw. $= 2{,}95$, Brechungszahlen $n = 1{,}540 \pm 0{,}003$, bzw. $= 1{,}572 \pm 0{,}003$ (Duboin[1493])).

Literatur S. 508.

Doppelsilikate mit Erdalkalimetallen sind vielleicht in den blauen Schmelzen enthalten, die beim Erhitzen äquimolekularer Gemische von SiO_2, $CoCO_3$ und den Oxyden oder Karbonaten von Ca, Sr, Ba auf 950—1000° entstehen. Nach dem Abschrecken der Schmelzen mit Wasser und Zerkleinern erhält man Pulver, die vollkommen der Smalte gleichen (Rüger[1170b]).

$ZnCoSiO_4$ entsteht beim Erhitzen der äquimolekularen Mengen von $ZnSiO_3$ und CoO oder von $CoSiO_3$ und ZnO auf 900—950°. Blauer, in verdünnter Salzsäure leicht löslicher Körper. Aus den Orthosilikaten von Zn oder Co und den entsprechenden Oxyden bildet sich das Doppelsalz nicht (Rüger[1170b]).

Smalte. Unter diesem Namen kommen bereits im 16. Jahrhundert (Berzelius, Lehrbuch II, 1, 332 (1826)) blaue Farben in den Handel, die durch Schmelzen von gerösteten Kobalterzen mit Pottasche und Quarzsand hergestellt werden. Die Produkte, die 2—7% CoO enthalten, sind gegen Ätzalkalilösungen beständig, kalte Mineralsäuren (HCl, HNO_3) greifen wenig an, heiße Salz- oder Schwefelsäure löst teilweise mit gelbgrüner Farbe. Näheres vgl. bei Ludwig[61a]), ferner Zerr, Rübencamp, Handbuch der Farbenfabrikation, 4. Aufl., Berlin 1930, sowie in anderen Handbüchern der Farbenindustrien.

Glasflüsse werden schon durch kleine Mengen Kobalt intensiv blau gefärbt. Darauf beruht die Anwendung des Kobalts in der Glas-, Porzellanindustrie usw. (vgl. S. 190). Über das Absorptionsspektrum des Kobaltglases vgl. S. 198, sowie ds. Hdb. III, 2, S. 385. In der analytischen Chemie benutzt man Kobaltglas, um K, Li usw. neben Na auf Grund der Flammenfärbung zu erkennen. Das gelbe Natriumlicht wird durch das Kobaltglas absorbiert.

Kobaltosilikofluorid, $CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O$, wird durch Eindampfen der Lösung von $CoCO_3$ in H_2SiF_6 erhalten.

Blaßrote Rhomboeder und 6seitige Säulen (Berzelius[6])) des trigonalen Systems, Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}5219$, Kantenwinkel $\alpha = 112^\circ 4'$ (Grailich[103])). Aus röntgenographischen Aufnahmen der Drehdiagramme ergibt sich $\alpha = 112^\circ 8'$, die halbe große Flächendiagonale des 4 Moleküle enthaltenden Rhomboeders ist $b = 9{,}31$ Å, die Raumdiagonale $D = 9{,}695$ Å (Hassel, Salvesen[1426])).

$CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O$ ist isomorph mit den Silikofluoriden von Ni, Cu, Zn und mit den Co-, Zn-Salzen von H_2TiF_6, H_2ZrF_6, H_2SnF_6. Mit $CuSiF_6 \cdot 6\,H_2O$ besteht nur eine unvollständige Mischbarkeit. Die roten Mischkristalle auf seiten des Kobaltsalzes enthalten bis zu 70% Kupfersalz, die blauvioletten Mischkristalle von der Form des Kupfersalzes enthalten bis zu 10% Kobaltsalz (Gossner[657])).

Dichte = 2,087 (Gossner[657])), = 2,067 (Topsøe[202])). Über den Zusammenhang zwischen Dichte und Densitätszahl vgl. Groshans[293]).

Brechungsexponent für die C-Linie $n_\omega = 1{,}3817$, $n_\varepsilon = 1{,}3972$ (Topsøe, Christiansen[201])).

Die Kristalle des Kobaltosilikofluorides sind weich und werden beim Schneiden mit dem Messer speckig (Grailich).

In Wasser ist das Salz leicht löslich.

Die von Böhm[639]), Edmister, Cooper[1035]) und anderen Autoren als saures Kobaltfluorid, $CoF_2 \cdot 5\,HF \cdot 6\,H_2O$, angesehenen Kristalle sind tatsächlich $CoSiF_6 \cdot 6\,H_2O$ (vgl. S. 227). Edmister und Cooper bestimmten ihre Dichte zu $D = 2{,}0445$, die Brechungsindices für weißes Licht zu $n_\omega = 1{,}38$, $n_\varepsilon = 1{,}39$ (vgl. oben u. S. 230).

Literatur S. 508.

Ammonium-Kobaltosilikofluorid konnte Engelskirchen[599]) durch Eindunsten der Lösung der Komponenten nicht erhalten. Bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Komponenten scheidet sich zuerst $(NH_4)_2SiF_6$ ab.

Kobaltborate

Kobalto-ortho-borat, $Co_3(BO_3)_2$ = 3 CoO · B_2O_3, entsteht nach Ouvrard[533]), beim Erhitzen eines Gemenges von äquivalenten Mengen B_2O_3 und KHF_2 mit überschüssigem $CoCl_2$. Rosenrote rhombische Kristalle, a:b:c = 0,6461:1:? (Mallard[322]), der ein aus CoO + B_2O_3 hergestelltes Präparat von Ebelmen untersuchte).

Kobaltopyroborat, $Co_2B_2O_5$ = 2 CoO · B_2O_3, wurde von Ouvrard[533]) beim Erhitzen der äquimolekularen Mengen $CoCl_2$, B_2O_3 und KHF_2 erhalten. Nach Guertler[622]) entsteht es beim Zusammenschmelzen von 1 Mol CoO mit etwa 3 Molen B_2O_3 bei 1350—1400°. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere aus fast reinem B_2O_3 besteht, während die untere das Salz in glasige Borsäure eingebettet enthält.

Violette, doppelbrechende Prismen (Ouvrard[533])), Kristallnadeln, isomorph mit 2 MgO · B_2O_3 (Guertler[622])). Die Auslöschungsrichtung ist um etwa 26° (Ouvrard[533])), 22° (Guertler[622])) gegen die Längsachse gedreht.

Kobaltometaborat, $Co(BO_2)_2$, entsteht beim Erhitzen von CoO mit B_2O_3 auf 620° (Mazzetti, de Carli[1197])), oder beim Erhitzen von Kobaltiborotriamin, $CoBO_3(NH_3)_3$, auf 120° (Duval[1427])). Rotviolettes Pulver.

Kobaltooktoborat, CoO · 4 B_2O_3 · 12 H_2O, kristallisiert aus der Lösung von $CoCO_3$ in Borsäure in rosaroten Kristallen. Die Lösung des Salzes gibt bei 45° das Tetraborat CoO · 2 B_2O_3 · 10 H_2O, rosarote Prismen (Ditte[274])).

Der beim Fällen von Kobaltsalzlösung mit Boraxlösung in der Kälte entstehende rötlichweiße Niederschlag hat nach dem Trocknen bei 100° annähernd die Zusammensetzung 3 CoO · 2 B_2O_3 · 4 H_2O (Rose[73])).

Die Doppelverbindungen 6 CoO · 8 B_2O_3 · $CoCl_2$; 6 CoO · 8 B_2O_3 · $CoBr_2$, grüne violett reflektierende Tetraeder, Würfel oder Dodekaeder, 6 CoO · 8 B_2O_3 · CoJ_2, veilchenblaue Würfel und Tetraeder, wurden von Rousseau und Allaire [426, 499a]) hergestellt.

Kobaltborfluorid ist S. 230 beschrieben.

Anhang

Nitrosokobaltsulfide und -thiosulfate

Die hierhergehörigen Verbindungen sind von Manchot und Mitarbeitern hergestellt worden und werden von diesen als Derivate des einwertigen Kobalts angesehen. S. 185 ist begründet, warum die Körper an dieser Stelle als Anhang zu den Kobaltoverbindungen behandelt werden. Vgl.: H. Hammerschmid „Nitrosoverbindungen des Co und Ni", Diss. T. H. München 1929.

Nitrosokobaltsulfide: Kobaltsalze reagieren mit Kaliumsulfid, Äthyl- oder Phenylmercaptan und Stickoxyd ähnlich wie die Ferrosalze (vgl. dieses Handbuch IV/3, 2, B 113) (Manchot, Gall[1265, 1445])). Isoliert wurden bisher die Verbindungen $Co(NO)_2SC_6H_5$ (Manchot, Lehmann[1520])), und $Co(NO)_2SC_2H_5$ (Manchot[1521])).

Kalium-Kobaltnitrosothiosulfat, $Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_3$, wurde von Manchot, Kolb und Gall[1265]) als Dihydrat und wasserfrei dargestellt.

Literatur S. 508.

$Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht beim Sättigen einer Lösung von Kobaltazetat (1 Mol) und $K_2S_2O_3$ (8 Mole) mit NO, Fällung des Thiosulfatüberschusses mit $BaCl_2$ und Versetzen des Filtrates mit Alkohol. Schwarzes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

$Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_3$, wasserfrei, entsteht ähnlich der vorigen Verbindung beim Arbeiten mit höchst konzentrierten Lösungen und bei 0°. Schöne bronze- bis messingglänzende Kristallblättchen, die sich beim Aufbewahren allmählich zersetzen. In Wasser sehr leicht mit intensiv schwarzbrauner Farbe zu einer bei kurzem Sieden beständigen Flüssigkeit löslich. NaOH zersetzt erst beim Erhitzen, unter Gasentwicklung, Na_2CO_3 und NH_3 wirken ähnlich, aber schwächer, $(NH_4)_2S$ zersetzt ebenfalls erst in der Wärme, Metallsalze, KCN geben Niederschläge unbekannter Zusammensetzung, HCl zersetzt in der Wärme rasch unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von NO, N_2O und etwas N_2 (vgl. auch Manchot, Lehmann[1520])).

Kobalt(2)-ammine, Kobaltoammine

A. Kurtenacker-Brünn

Allgemeines

Die Kobaltoammine sind weniger beständig als die Kobaltiammine. Sie werden zum Unterschied von diesen meist durch Wasser in ihre Bestandteile, also in das einfache ionisierte Kobaltsalz und in die Base gespalten (vgl. z. B. S. 410 ff. und „Kobaltatom", S. 68), beim Erhitzen geben sie ihr Ammoniak oder Amin stufenweise ab und hinterlassen schließlich das einfache Kobaltsalz. Ein ähnlicher stufenweiser Abbau ist auch in Lösung anzunehmen, er ist hier allerdings nur in einem Falle, nämlich im System $CoCl_2$-Pyridin (S. 435) sicher nachgewiesen.

Der stufenweise thermische Abbau der Kobaltoammine (und der Ammine mancher anderer Metalle) erinnert an das Verhalten der Salzhydrate, die ihr Wasser ebenfalls beim Erhitzen, sowohl im festen Zustande wie in Lösung stufenweise verlieren.

Über die Beziehungen zwischen Kobaltoamminen und den Amminen anderer Metalle sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden. Aus den Ergebnissen derselben sei nur erwähnt, daß das Atomvolumen des Metallkations und das Radikalvolumen des Anions, bzw. die zugehörigen Ionenradien einen deutlichen Einfluß auf die Beständigkeit der Verbindungen besitzen. So nimmt die Beständigkeit der Verbindungen vom Typus $MeHlg_2 \cdot 6\,NH_3$ mit abnehmendem Atomvolumen des zentralen Metalles Me und mit steigendem Atomvolumen des Halogens zu. Die Beständigkeit steigt also in der Reihenfolge Me = Mg, Cd, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni und Hlg = Cl, Br, J (Ephraim[851, 852, 884]). Bei den 10- und 1-Ammoniakaten und zum Teil auch bei den 2-Ammoniakaten liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, denn hier nimmt die Beständigkeit in der Richtung Mn → Fe → Co → Ni und Cl → Br → J ab (Biltz[1041]), Biltz, Rahlfs[1250]). Die Dampfspannungskurven der Hexammoniakverbindungen der Metallhalogenide besitzen einen durchaus ähnlichen Verlauf. Kennt man einen ihrer Punkte, so lasssen sich die anderen berechnen (Ephraim, Rosenberg[851, 852, 1001]).

Wegen zahlreicher weiterer Beziehungen zwischen den Amminen der einzelnen Metallverbindungen vgl. die ausgedehnten Untersuchungen von Peters[830, 896]), Ephraim[851, 852, 1001, 1004, 1313]), Biltz[1159, 1263, 1399]), Clark[1036, 1073]) und ihren Mitarbeitern (vgl. auch unten).

Zusammensetzung der Kobaltoammine: Die meisten Kobaltoammine enthalten auf ein Molekül Kobaltsalz 2, 4 oder 6 Moleküle einwertiges Ammin. Ungerade Molekülzahlen sind selten, sechs übersteigende Zahlen finden sich hauptsächlich bei den Verbindungen mit Ammoniak, da das Ammoniak von allen hier in Betracht kommenden Gruppen das kleinste Molekularvolumen besitzt und daher am leichtesten in das Raumgitter der Kobaltsalze eingebaut werden kann (vgl. Ephraim, Linn[885]), Clark, Buckner[1073]). So binden bei tiefer Temperatur $CoCl_2$ und $Co(CNS)_2$ 10 Moleküle NH_3, $Co(NO_3)_2$ 9 Moleküle, Kobaltbenzoat, Kobalt-β-naphthalinsulfonat 8 Moleküle Ammoniak. Ephraim und Rosenberg[1004]) (vgl. auch Clark, Buckner[1073])) führen die große Aufnahmefähigkeit

26*

Literatur S. 508.

der beiden letzten Salze auf das große Volumen der vorhandenen Anionen zurück. In solchen Salzen sollen in dem Raumgitter Hohlräume entstehen, die von den Ammoniakmolekülen leicht ausgefüllt werden können. Die Erklärung ist aber offenbar für die vorher angeführten Salze unzureichend.

Nach Peters[830]) hat die Wertigkeit des Anions einen Einfluß auf die Bindungsfähigkeit für Ammoniak; so nimmt Kobaltoferrocyanid, Co_2FeCy_6, nur drei Moleküle Ammoniak auf, Kobaltoferricyanid, $Co_3(FeCy_6)_2$ dagegen acht Moleküle. Eine besonders große Affinität zu Ammoniak besitzen die Kobalto-Platindoppelsalze, von denen z. B. $CoPtCl_6$ 18 Moleküle, $CoPt(SCN)_6$ 14 Moleküle NH_3 addieren. Hier handelt es sich wahrscheinlich um eine besondere Konstitution der Verbindungen, die bei „Platin" näher behandelt werden (vgl. Peters[830])).

Manche Kobaltsalze wie CoF_2, $CoCO_3$, Co-vanadat vermögen in wasserfreiem Zustande nur sehr wenig oder gar kein Ammoniak zu binden. Die Aufnahmefähigkeit für Ammoniak wird in diesen Fällen aber auffallend erhöht, wenn man nicht von den wasserfreien Salzen, sondern von ihren Hydraten ausgeht; Kobaltfluoridhydrat addiert z. B. 5 NH_3 zu $CoF_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot H_2O$, Kobaltkarbonathydrat 3 Mole zu $CoCO_3 \cdot 3\,NH_3 \cdot 4\,H_2O$ usw. Eine Erhöhung der Aufnahmefähigkeit durch Wasser tritt auch bei dem Ferrocyanid ein, das wasserfrei 3 Mole, wasserhaltig aber 6 Mole Ammoniak bindet. Bei Kobaltarseniat sind nur wasserhaltige Ammoniakate bekannt, offenbar weil das Anhydrid kein Ammoniak aufnimmt usw. Wegen der Deutung des Wassereinflusses vgl. S. 408. Auf die besonderen Verhältnisse bei den Verbindungen mit Hexamethylentetramin wird noch S. 427 hingewiesen.

Energetische Beziehungen zwischen den Kobaltoamminen: Zu Vergleichszwecken geeignete Untersuchungen sind an den Amminen der Kobaltohalogenide ausgeführt worden. Die Tab. 171 enthält eine Übersicht der von Biltz und Mitarbeitern[1159, 1250]) an Ammoniakaten ermittelten Zahlen. Unter n ist die Zahl der Mole Ammoniak eingetragen, die mit einem Mol des Kobaltohalogenides verbunden sind. Q ist die Teilbildungswärme des Ammoniakates, das ist jene Wärmemenge, die bei dem Aufbau des Ammins aus dem nächst niedrigeren Ammoniakat pro Mol angelagertes gasförmiges Ammoniak frei wird. t ist die Zersetzungstemperatur des Ammins für den Vergleichsammoniakdruck von 100 mm. Mit Q′ ist die Gesamtbildungswärme bezeichnet, das ist die Wärmemenge, die bei der Bildung des Ammoniakates aus NH_3- und H_2O-freiem Salz und gasförmigem Ammoniak pro Mol NH_3 frei wird. Q und Q′ sind aus den Tensionswerten mit Hilfe der genauen Nernstschen Gleichung $\log p = -Q/4{,}57\,T + 1{,}75 \log T + aT + 3{,}3$ auf nomographischem Wege ermittelt (vgl. Biltz, Hüttig[1017]), v. Sanden[1018]), Biltz[1159])). In Klammer beigesetzt sind die Bildungswärmen Q′, die aus den kalorimetrisch bestimmten molekularen Lösungswärmen der Ammine in Salzsäure berechnet wurden (Biltz, Fetkenheuer[923])). Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den wie vor berechneten Zahlen sehr befriedigend. Verwendet man zur Berechnung der Q-Werte statt der genauen Nernstschen Gleichung die Näherungsformel $\log p = -Q/4{,}57\,T + 1{,}75 \log T + 3{,}3$, so ergeben sich etwas abweichende Zahlen (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Die letzte Spalte der Tab. 171 enthält unter A die Affinität, das ist die Maximalarbeit, die geleistet wird, wenn bei der absoluten Temperatur von 300° 1 Mol NH_3 von Atmosphärendruck an reines Kobaltsalz zur Bildung des betreffenden Ammins angelagert wird. A kann entweder aus Q′ nach Nernst ($A = Q' - 4{,}57 \cdot 1{,}75\,T \cdot \log T - 4{,}57\,aT^2 - 4{,}57 \cdot 3{,}3\,T$), oder aus dem Zersetzungsdruck p bei Zimmertemperatur nach van't Hoff ($A = -4{,}57 \cdot 300 \log p$) berechnet werden.

Tabelle 171

Bildungswärmen und Zersetzungstemperaturen von Kobalthalogenid-Ammoniakaten

	$CoCl_2$				$CoBr_2$			CoJ_2	
n =	10	6	2	1	6	2	1	6	2
Q =	7,20	12,90	18,67	21,10	14,00	20,17	21,00	14,70	19,90
t =	—63,5	89	237	301	121	279	297	141	272
Q′ =	12,02	15,23	19,88	21,10	16,19	20,58	21,00	16,43	19,90
		(15,9)	(19,9)	(21,2)					
A =		5,75	10,15	11,40	6,71	10,85	11,30	6,95	10,17

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß bei der Vereinigung von Ammoniak mit Salzen verschiedenen Sättigungsvermögens die Wärmeentwicklung um so kleiner ist, je weiter die Absättigung vorgeschritten ist. Der Zuwachs an Arbeitsgewinn bei weiterer Sättigung ist um so niedriger, je geringer der Absolutbetrag aus dem vorhergehenden Sättigungsvorgang war (Valenz-Energiesatz).

Vergleicht man die Ammine mit dem gleichen Ammoniakgehalt, so ergibt sich für die aus den Energiewerten abgeleitete Beständigkeit folgendes: Bei den 6-Amminen steigt die Beständigkeit in der Reihenfolge Chlorid → Bromid → Jodid, bei den 10- und 1-Amminen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, indem hier die Beständigkeit in der Richtung Jodid → Bromid → Chlorid ansteigt, so zwar, daß die 10-Ammine von Jodid und Bromid gar nicht herstellbar sind. Von den 2-Amminen wiederum ist das Bromid das beständigste, dann folgt das Jodid, und das Chlorid weist die kleinste Beständigkeit auf (vgl. auch [1966])).

Hieber und Mitarbeiter[1637, 1778]) erweiterten die vorstehenden Untersuchungen auf die Verbindungen der Kobalthalogenide mit anderen Aminen, indem sie die Bildungswärmen dieser Körper aus den kalorimetrisch bestimmten Lösungswärmen in Salzsäure berechneten. Die Resultate sind in Tab. 172 (S. 406) zusammengefaßt. Darin ist unter Q_1 die molekulare Bildungswärme der kristallisierten Komplexe aus ihren Komponenten, dem Salz und dem Amin bei 0° angegeben, wobei das Salz im festen Zustande, das Amin im flüssigen, bzw. bei o-Phenylendiamin (o-phen) in festem Zustande in Rechnung gesetzt ist. Q_2 gibt die Bildungswärme an, die bei einwertigen Aminen pro Mol, bei koordinativ zweiwertigen Aminen (Äthylendiamin, Hydrazin) pro Nebenvalenz geliefert wird. Unter Q_3 sind die Bildungswärmen aus festem Salz und gasförmigem Amin pro Nebenvalenz (bei 0°) angeführt. Die Zahlen ergeben sich aus den Q_2-Werten durch Addition der molekularen Verdampfungswärme bei 0°. Bei o-Phenylendiamin ist die Sublimationswärme nicht bekannt, daher sind hier die Q_3-Werte nicht angegeben. Für Anilin ist die molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt in Rechnung gesetzt, da die Verdampfungswärme bei 0° nicht bekannt ist. Die Zahlen dürften um etwa 2 kcal zu niedrig sein.

Die Q_3-Werte sind direkt vergleichbar mit den Q′-Werten der Ammoniakate in der Tab. 171.

Die Zahlen in Tab. 172 (S. 406) bestätigen den oben angeführten Valenz-Energiesatz von Biltz, der demnach nicht nur für die Ammoniakate sondern für alle Amine gilt und in allgemeiner Fassung lautet: Bei der Vereinigung eines Amins mit einem Salz verschiedenen Sättigungsvermögens ist die Wärmetönung um so kleiner, je weiter die Absättigung vorgeschritten ist. Der Zuwachs an Wärmeentwicklung für jedes Mol Amin (bzw. für das Zustandekommen je einer Nebenvalenz) nimmt mit der Zahl der schon abgesättigten Nebenvalenzen ab.

Die Zahlen lassen weiter Rückschlüsse auf die Konstitution zu. So ergibt sich, daß das Hydrazin in den Verbindungen zwei Koordinationsstellen besetzen

Literatur S. 508.

Tabelle 172
Bildungswärmen von Kobalthalogenidamminen

Verbindung	Q_1	Q_2	Q_3	
$CoCl_2$ · 2 Anilin	17,87	8,93	19,13	
$CoBr_2$ · 2 Anilin	19,43	9,71	19,91	
CoJ_2 · 2 Anilin	21,46	10,73	20,93	
$CoCl_2$ · 2 Pyridin	24,72	12,36	22,57	(vgl. auch [1882])
$CoBr_2$ · 2 Pyridin	25,67	12,83	23,05	
CoJ_2 · 2 Pyridin	26,63	13,31	23,52	
$CoCl_2$ · 4 Pyridin	34,93	8,73	18,94	(vgl. auch [1882])
CoJ_2 · 6 Pyridin	51,08	8,51	18,72	
$CoBr_2$ · 4 Pyridin	36,79	9,19	19,41	
$CoCl_2$ · 2 Hydrazin	40,30	10,07	15,83	
$CoBr_2$ · 2 Hydrazin	42,41	10,60	16,35	
$CoCl_2$ · 1 Äthylendiamin	32,23	16,11	24,18	
$CoBr_2$ · 1,5 en	44,20	14,73	22,80	
$CoCl_2$ · 3 en	64,31	10,72	18,79	
$CoBr_2$ · 3 en	71,71	11,82	20,02	
CoJ_2 · 3 en	73,38	12,23	20,30	
$CoCl_2$ · 1 o-phen*)	10,65	10,65	—	
$CoCl_2$ · 4 o-phen	21,23	5,31	—	
$CoBr_2$ · 4 o-phen	24,33	6,08	—	
CoJ_2 · 4 o-phen	25,75	6,44	—	
$CoCl_2$ · 6 o-phen	19,47	3,24	—	

* o-Phenylendiamin.

muß, denn bei Annahme von koordinativ einwertigem Hydrazin, also einer Nebenvalenzzahl des Zentralatoms gleich zwei, würde die pro Nebenvalenz gelieferte Bildungswärme erheblich aus der Größenordnung anderer vergleichbarer Amminkomplexe herausfallen. Das o-Phenylendiamin ist dagegen nach der geringen Wärmetönung nur als koordinativ einwertig anzusehen, ein Schluß, der durch das Verhalten der Verbindungen gegen Ammoniak bestätigt wird (vgl. S. 431). Nur bei der Verbindung $CoCl_2$ · 1 o-phen ist es zweifelhaft, ob das o-phen nicht 2 Koordinationsstellen besetzt. Dem widerspricht aber das Verhalten der Verbindung gegen NH_3 (vgl. S. 431).

Die Q_3-Werte der letzten Spalte, die für gasförmiges Amin gelten, ermöglichen einen unmittelbaren Vergleich mit den für die Ammoniakate festgestellten Gesamtbildungswärmen, die ja auch auf gasförmiges Ammoniak bezogen sind. Man sieht, daß die Bildungswärmen der Amminkomplexe von denen der analog gebauten Ammoniakate oft erheblich abweichen. Die verhältnismäßig stabilen Verbindungen mit Äthylendiamin und Pyridin, besitzen hohe Bildungswärmen, während bei den gegen Wasser und Ammoniak erheblich empfindlicheren Hydrazinverbindungen viel geringere Wärmetönungen vorliegen. Die Wärmetönungen fallen daher in der Reihe Äthylendiamin → Pyridin → Anilin → Ammoniak → Hydrazin.

Bei allen vorstehenden Verbindungen nehmen die Bildungswärmen in der Richtung Chlorid → Bromid → Jodid zu, ähnlich wie dies bei den 6-Ammoniakaten der Fall ist (vgl. dazu Hieber, Levy[1966]).

Die Bildungswärmen Q_2 der Pyridinverbindungen unterschreiten nicht den Wert 8,5 kcal (bei CoJ_2 · 6 Pyr). Die Verbindung $CoCl_2$ · 4 Pyr kommt diesem Grenzwert schon sehr nahe, die entsprechende Hexapyridinverbindung würde schon eine kleinere Bildungswärme besitzen. Darin ist wahrscheinlich begründet, daß die Hexapyridinverbindungen von $CoCl_2$ und $CoBr_2$ unter gewöhnlichen Be-

Literatur S. 508.

dingungen nicht existieren. Sie können nur bei tiefer Temperatur hergestellt werden (vgl. S. 435). Aus ähnlichen Gründen entstehen offenbar für gewöhnlich keine Verbindungen mit mehr als zwei Molen Anilin oder Hydrazin.

Volumenbeziehungen bei den Kobaltoamminen: Die Molekularvolumina der Kobaltoammoniakate setzen sich aus den Nullpunktsräumen der Bestandteile additiv zusammen, wobei allerdings die Raumbesanspruchung des Ammoniaks mit der Raumbeanspruchung des Anions etwas wechselt, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, in welcher neben der Formel des Anions sein Nullpunktsvolumen eingetragen ist:

	Cl(16)	Br(19)	J(25)	NO(28)	SCN(41)	SO_4(34)
NH_3-Volumen	20	21	24	22	21	19,1

	C_2O_4(42)	β-Naphthalinsulfonat (146)
NH_3-Volumen	19,5	18,3

(Biltz, Birk[1204, 1428])), weiteres Zahlenmaterial bei Clark und Mitarbeitern[1036, 1073])).

Über die Volumverhältnisse bei den o-Phenylendiaminverbindungen vgl. S. 431.

Die Hexammoniakate der zweiwertigen Kobaltverbindungen mit einwertigem, nicht allzu großem Anion besitzen dasselbe Molekularvolumen wie die entsprechenden Hexammine des 3wertigen Kobalts:

	Mol.-Vol.		Mol.-Vol.
$[Co^{II}(NH_3)_5H_2O]F_2$	126,0	$[Co^{III}(NH_3)_5H_2O]F_3$	125,4
$[Co^{II}(NH_3)_6](CNS)_2$	217,3	$[Co^{III}(NH_3)_6](CNS)_3$	218,2
$[Co^{II}(NH_3)_6](NO_3)_2$	193,2	$[Co^{III}(NH_3)_6](NO_3)_3$	192,5
$[Co^{II}(NH_3)_6](ClO_4)_2$	225,4	$[Co^{III}(NH_3)_6](ClO_4)_3$	224,4

(Birk, Biltz[1263])). Die Gleichräumigkeit der vorstehenden Verbindungen ist darauf zurückzuführen, daß das Ammoniak in den Kobaltiverbindungen ein viel kleineres Volumen einnimmt als in den Kobaltoverbindungen. Bei den Hexamminen mit extrem großem einwertigem Anion oder mit zweiwertigem Anion verschwindet die Gleichräumigkeit zwischen Kobalto- und Kobaltiverbindungen. In diesen Fällen setzt sich das Volumen der Kobaltiverbindungen ebenso wie das der Kobaltoverbindungen additiv aus den Nullpunktsräumen der Bestandteile zusammen (Biltz, Birk[1263, 1428])).

Konstitution der Kobaltoammine (vgl. auch S. 219ff.): Die Hexammine besitzen die Konstitution $[Co(A_6)]X_2$, ($A = NH_3$, Pyridin, o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin usw.), sie sind also nach Hantzsch[1347]) als echte Komplexsalze mit dem Kation $[Co(A_6)]^{\cdot\cdot}$ aufzufassen, oder nach Biltz[1159]) als Kationenammine (vgl. auch Beck[1877])). An verschiedenen Hexamminen ausgeführte röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß die 6 Ammoniakmoleküle in den Oktaederecken um das Kobaltatom angeordnet sind (Fluorittypus) (vgl. S. 410, 414, 416, 419, 423, 426). Für die Verbindungen $CoHlg_2 \cdot 3\,en$ (en = Äthylendiamin) ist eine analoge Konstitution anzunehmen, da 1 en zwei Koordinationsstellen besetzt (Hieber, Mühlbauer[1637])). Über die optische Aktivierung eines Hexamminsalzes (des Tri-phenanthrolin-Kobaltsalzes) in wäßriger Lösung vgl. Pfeiffer, Nakatsuka[1964]).

Die Tetrammine dürften meist als Anlagerungsverbindungen oder im Sinne von Hantzsch als Pseudosalze $[CoA_4X_2]$ zu formulieren sein, in denen dem Kobalt also wie in den Hexamminen die Koordinationszahl 6 zukommt (vgl. Hantzsch[1330, 1347, 1396]), Hieber[1429, 1637, 1966]), sowie S. 219). Eine Ausnahme

Literatur S. 508.

bildet sehr wahrscheinlich die Verbindung $CoCl_2 \cdot 4$ o-phen, die nach den röntgenoskopischen Untersuchungen von Stelling[1883]) ein echtes Salz von der Konstitution $[Co(o\text{-}phen)_4]Cl_2$ ist (vgl. S. 220). Die Verbindungen $CoHlg_2 \cdot 2$ Hydrazin sind den Tetramminen in bezug auf die Konstitution wahrscheinlich an die Seite zu stellen, weil das Hydrazin koordinativ zweiwertig ist (Hieber, Mühlbauer[1637])). Einige Autoren glaubten, Isomeriefälle bei Verbindungen vom Typus $[CoA_4X_2]$ festgestellt zu haben. Diese Isomeriefälle existieren aber tatsächlich nicht (vgl. S. 436, 437, sowie Hieber, Levy[1966])).

Die Diammine vom Typus CoA_2X_2 sind Pseudosalze (Molekülammoniakate, Biltz[1159])), sie besitzen also die Struktur $[CoA_2X_2]$ (Hantzsch[1330, 1347, 1396]), Ephraim[1313])). Von einzelnen dieser Verbindungen, nämlich von $CoHlg_2 \cdot 2\,NH_3$ (S. 410, 415, 416) und $CoCl_2 \cdot 2$ Pyridin (S. 434, 437) sind Isomere bekannt. Es handelt sich um eine Stereoisomerie im Sinne der Formeln

$$\begin{array}{ccc} \text{cis-Form, stabil} & & \text{trans-Form, instabil} \\ \left[\begin{array}{ccc} A & & Hlg \\ & Co & \\ A & & Hlg \end{array}\right] & \text{und} & \left[\begin{array}{ccc} A & & Hlg \\ & Co & \\ Hlg & & A \end{array}\right] \end{array}$$

(Hantzsch[1330, 1347, 1396]), vgl. auch S. 219).

Triammine sind selten. Die Verbindung $CoBr_2 \cdot 1{,}5$ en (en = Äthylendiamin) ist wahrscheinlich dazuzuzählen. Sie dürfte die Strukturformel:

$$\begin{array}{ccccc} en: & & \cdot\, Br\, \cdot & & :\, en \\ & Co & & Co & \\ en: & & \cdot\, Br\, \cdot & & :\, Br_2 \end{array}$$

besitzen (Hieber, Mühlbauer[1637])).

Über die Konstitution der Verbindungen mit 8 und mehr Molen Ammoniak ist nichts sicheres bekannt. Die Änderung in der Verteilung der chemischen Kräfte bei Anlagerung des 7. und 8. Moleküls Ammoniak ist aber wahrscheinlich nicht wesentlich, denn die Farbenänderung beim Übergang von Hexammin in Octammin ist nur gering (Ephraim, Rosenberg[1004])).

Wegen der Konstitution der Verbindungen mit Hexamethylentetramin vgl. S. 427.

Verbindungen der Kobaltosalze mit Ammoniak

Kobaltofluorid-Ammoniakate

CoF_2 soll nach Clark und Buckner[1073]) in wasserfreiem Zustande beim Überleiten von trockenem Ammoniakgas bis zu 6 Molen NH_3 unter Bildung eines in Eis-Kochsalzmischung fest werdenden, rötlichbraun gefärbten Hexammines, $CoF_2 \cdot 6\,NH_3$, aufnehmen. An der Luft soll daraus ein Triammin $CoF_2 \cdot 3\,NH_3$ entstehen, das bei 40° im Vakuum das Kobaltofluorid rückbilden soll.

Birk und Biltz[1263]) stellten demgegenüber fest, daß wasserfreies Kobaltofluorid überhaupt kein Ammoniak anzulagern imstande ist. Um das Salz für Ammoniak aufnahmefähig zu machen, ist es notwendig, das CoF_2-Gitter im Sinne der von W. Biltz[1251, 1399]) entwickelten Anschauungen durch Wasser aufzuweiten. Dies wird schon durch Einfügen eines Mols Wasser in das Gitter erreicht. Der so aktivierte Kristall vermag dann bis zu 5 Molen NH_3 glatt aufzunehmen. Das eine Molekül Wasser kann durch Ammoniak nicht ersetzt werden, während etwa vorhandenes weiteres Wasser durch Ammoniak ausgetauscht wird.

$[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]F_2$ wird durch Extraktion von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ mit flüssigem Ammoniak oder besser durch Einleiten von NH_3-Gas bei $-78{,}5^0$ C in eine mit Alkohol versetzte Lösung von $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ in Ammoniakwasser erhalten. Feine rosafarbene Kriställchen, die an der Luft unter NH_3-Abgabe zerfließen. Dichte bei 0^0 und 25^0 nahezu übereinstimmend = 1,593, Mol.-Vol. = 125,6. Das Salz ist gleichräumig mit $[Co(NH_3)_5H_2O] \cdot F_3$ (vgl. S. 407).

Tabelle 173

Ammoniak-Tensionen p in mm Hg:

Temp.	—11	0	10	18	26	⁰ C
p	14,5	32,2	65,5	110,5	175,5	mm Hg

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme Q aus $CoF_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ und NH_3 pro Mol NH_3 zu Q = 10,5 kcal. (Birk, Biltz[1263]), Biltz, Rahlfs[1399])).

$CoF_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ wird aus der vorstehenden Verbindung beim isothermen Abbau erhalten (vgl. System $CoF_2 \cdot H_2O$-NH_3). Dichte = $D^{25}/_{4^0}$ 2,471, Mol.-Vol. = 53,43.

Tabelle 174

Ammoniak-Tension p:

Temp.	34	46,5	61,5	⁰ C
p	13,8	31,5	76,5	mm Hg

Bildungswärme aus den Tensionswerten berechnet: $CoF_2 \cdot H_2O + NH_3 = CoF_2 \cdot H_2O \cdot NH_3 + 12{,}5$ kcal. (Biltz, Rahlfs[1399])).

System $CoF_2 \cdot H_2O$ — NH_3. Fig. 123 gibt die beim isothermen Abbau von $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]F_2$ erhaltenen Resultate wieder. Man sieht, daß außer dem Monammin $CoF_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ auch eine Verbindung $CoF_2 \cdot 0{,}5\,NH_3 \cdot H_2O$ gebildet wird (Biltz, Rahlfs[1399])).

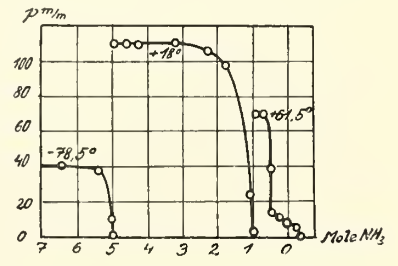


Fig. 123. System $CoF_2 \cdot H_2O$—NH_3 nach Biltz, Rahlfs[1399]).

Kobaltochlorid-Ammoniakate

$CoCl_2 \cdot 10\,N_3H$ wurde von Clark, Quick und Harkins[1036]) zweimal durch Überleiten von NH_3 über das sehr lockere, fast farblose, sublimierte $CoCl_2$ (vgl. S. 232) als braunes Pulver von der Dichte 1,71 erhalten. Spätere Versuche, die Darstellung zu wiederholen, schlugen fehl.

Biltz und Rahlfs[1250]) stellten das 10-Ammin reproduzierbar durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf wasserfreies Kobaltchlorid bei der Temperatur der festen Kohlensäure dar. Aus dem kristallisierten Hexammin kann das 10-Ammin nicht gewonnen werden, da das Hexammin fast kein Ammoniak aufnimmt.

Matt rosa gefärbtes Pulver. Ammoniak-Tensionen p:

Temp.	—78,5	—70,5	—65	—60	—55	⁰ C
p	25,5	56,0	87,0	131,5	190	mm Hg

Aus den Tensionen berechnete Bildungswärme vgl. S. 405.

$CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ ist das leichtest zu erhaltende Ammin des Kobaltchlorides. Es bildet sich bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf wasserfreies Kobaltchlorid bei Zimmertemperatur, wobei sich die Masse erwärmt, stark aufschwillt und ihre Farbe von blau in rosa ändert (Peters[830]), Ephraim[851]), Biltz, Fetkenheuer[923]), Clark, Quick, Harkins[1036])). Es kristallisiert ferner aus einer konzentrierten

---

Literatur S. 508.

Lösung von Kobaltchlorid, die man bei Luftabschluß mit der zur Lösung des zunächst entstehenden Niederschlages notwendigen Menge Ammoniak versetzt hat (Frémy[74]), Rose[192])); war die Lösung heiß konzentriert, so versetzt man sie bis zur Trübung mit Alkohol und läßt dann abkühlen. Auf diesem Wege werden große Kristalle erhalten (Biltz, Fetkenheuer[923]), Clark, Quick, Harkins[1036]). Auch durch Einleiten von trockenem Ammoniakags in die Lösungen von Kobaltchlorid in absolutem Alkohol (Clark, Quick, Harkins[1036])), Aceton (Naumann, Vogt[618])), Methylacetat (Naumann, Rill[734])), Acetonitril (Naumann, Schier[912])) entsteht das Hexammin.

Bildungswärme vgl. S. 405.

Eigenschaften: Das auf trockenem Wege dargestellte Salz ist ein hellrotes bis fleischfarbenes Pulver, auf nassem Wege erhält man wohl ausgebildete, je nach der Größe blaß rosenrot bis tiefrot gefärbte oktaedrische Kristalle. Nach der röntgenographischen Untersuchung von Stoll[1331]) gehören sie dem CaF_2-Typus, Raumgruppe O_h^5 an. Die aus 4 Molekülen bestehende Elementarzelle besitzt die Kantenlänge a = 9,87 Å [1331]), a = 10,10 Å[1961]). Das Co-Atom ist von den 6 NH_3-Gruppen in den Oktaederecken umgeben (vgl. auch Biltz[1428])). Abstand Co—Cl = 4,37 Å (Bödtker-Naess, Hassel[1961])).

Dichte = 1,497, Mol.-Vol. = 154,01 (Clark, Quick, Harkins[1036])), $D^{25}/_{4^0}$ = 1,479, Mol.-Vol. = 156,9 (Biltz, Birk[1118]), vgl. auch S. 407).

Die Lösung des Salzes gibt keine Linien im Ramanspektrum (Bose, Datta[1828])). Magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 49{,}5$ (20° C) (Klemm, Schüth[1967])).

Tabelle 175

Ammoniak-Tension p in mm Hg nach Ephraim[852])

Temp.	82,5	92,5	101,5	111	118	126	132	136	139,5	° C
p	75	101	156	231	305	425	538	620	703	mm Hg

Die vorstehenden Werte sind infolge Nichtberücksichtigung der Mischkristallbildung beim Abbau des Hexammins etwas zu niedrig. Wie S. 413 angegeben, sinkt der Dissoziationsdruck des Hexammins wegen Bildung der Mischkristalle schon bei kleiner Ammoniakabgabe beträchtlich. Der richtige Dissoziationsdruck des Hexammins ergibt sich für 137,0° C durch Extrapolation der S. 412 abgebildeten Isotherme auf die Ammoniakabgabe 0 zu p = 800 mm, während die Tensionskurve von Ephraim für diese Temperatur den Wert p = 640 mm liefert (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Stark abweichende Tensionswerte finden sich bei Peters[830]).

Das Kobaltochlorid-Hexammin ist in Abwesenheit von Wasser wenig oxydabel, es kann ohne besondere Maßnahmen für den Sauerstoffausschluß hergestellt und gehandhabt werden (Ephraim[852])), in feuchtem Zustande oxydiert es sich an der Luft allmählich (Rose[192])). Verdünntes Ammoniak löst leicht, konzentriertes Ammoniak schwerer, in Alkohol ist das Salz unlöslich (Rose[192])), Wasser zersetzt unter Bildung von $Co(OH)_2$ (Clark, Quick, Harkins[1036]), vgl. auch Frémy[74])).

$CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$ existiert nach Biltz und Fetkenheuer[923]) in zwei Modifikationen, nämlich in der rosa gefärbten α-Form und der schon länger bekannten blau gefärbten β-Form. Nach Biltz und Fetkenheuer handelt es sich hier um eine cis-trans-Isomerie, und zwar wird auf Grund eines Farbenvergleiches mit den Wernerschen Kobaltiaken die rote stabile Modifikation als cis-Form, die blaue instabile als trans-Form aufgefaßt. Diese Auffassung wird durch die röntgenoskopischen Untersuchungen von Stelling[1883]) bestätigt (vgl. auch S. 408).

Die α-**Form** ist die stabile Form des Diammins. Sie entsteht immer beim vorsichtigen thermischen Abbau des Hexammins, also indem man dieses im strömenden NH_3-Gas ganz allmählich auf 220° erhitzt (vgl. Isobare S. 413), oder indem man ihm bei Temperaturen über 130° isotherm Ammoniak entzieht (vgl. S. 412). Zur Herstellung in größerem Maßstabe wird das Hexammin in einem durch Thymoldampf geheizten Glasrohr im NH_3-Strom erhitzt (Biltz, Fetkenheuer[923]). Clark, Quick und Harkins[1036]) erhielten die Verbindung beim Durchleiten von NH_3 durch eine kochende Lösung von $CoCl_2$ in wasserfreiem Amylalkohol oder beim kurzen Erhitzen des Hexammins auf 152—175°. Die β-Form geht beim Erhitzen auf 210° im NH_3-Strom in die α-Form über (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Bildungswärme vgl. S. 405.

Rein rosa gefärbtes Pulver, Dichte D = 2,095, Mol.-Vol. = 78,25 (Clark, Quick, Harkins[1036])). Schmelzpunkt = 273°. Ammoniaktensionen p in mm Hg:

Temp. =	136,5	153,5	168,0	183,5	230,0	234	236	° C
p =	6,9	13,3	27,0	42,5	82,4	85,2	89,9	mm Hg

Der Wert für 230° ist aus der Isotherme S. 412 entnommen. Er ist als der zuverlässigste Wert aus der vorstehenden Reihe zu bezeichnen, da der Bodenkörper bei den Tensionsmessungen eine geringe Zersetzung erfuhr. Der Tensionswert für 136,5° stimmt mit dem aus der Isotherme von 137° abgeleiteten Druck überein (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 76$ (Biltz[1442]), $\chi \cdot 10^6 = 77,3$ (Klemm Schüth[1967])); chemisches Verhalten siehe unten bei der β-Form.

β-**Form** wird nach Biltz und Fetkenheuer[923]) am besten nach einem von Rose[192]) angegebenen Verfahren gewonnen, nämlich durch Erhitzen des Hexammins im Hochvakuum auf 65—67° (vgl. auch Clark, Quick, Harkins [1036])). Weitere Darstellungsmethoden bei Rose[192]), Naumann und Mitarb. [618, 734])). Beim raschen Erhitzen von Hexammin auf 170—180° bildet sich das β-Diammin vorübergehend (vgl. unten).

Aus pulverigem Hexammin dargestellt bildet das β-Diammin ein hellblaues Pulver, aus kristallisiertem Hexammin entstehen blauviolette Pseudomorphosen (Biltz, Fetkenheuer[923])). Dichte = 2,073, Mol.-Vol. = 78,25 (Clark, Quick, Harkins[1036])). Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 74$ (Biltz[1442])), = 75,2 (Klemm, Schüth[1967])).

Das Salz geht beim Erhitzen auf 210° im NH_3-Strom glatt in die α-Form über, die Umwandlung ist nicht umkehrbar. Bei 216° besitzt das Salz einen um wenigstens 14,5 mm größeren Dissoziationsdruck als die α-Form. Der Druckunterschied verschwindet rasch infolge Überganges in die α-Form.

Wasser gibt eine schwach rosa durchscheinende kolloidale Lösung, während die α-Form durch Wasser blau gefärbt wird. Die Reaktionen sind nicht immer reproduzierbar. In mit Wasserdampf gesättigter Luft von Zimmertemperatur werden α- und β-$CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$ unter Wasseraufnahme und Oxydation immer tiefer bräunlich und zerfließen schließlich. Die blaue Form reagiert rascher als die rote. Gegen organische Lösungsmittel verhalten sich beide Formen gleich (Biltz, Fetkenheuer[923])).

$\mathbf{CoCl_2 \cdot NH_3}$ bildet sich aus dem Hexammin, indem man es im Vakuum zunächst bei 100° zum Diammin abbaut und dieses dann bei 230° unter Beobachtung des Druckes und des Gewichtsverlustes weiter erhitzt (vgl. Isotherme S. 412) (Biltz, Fetkenheuer[923])). Nach Clark und Buckner[1073]) entsteht es auch

beim Erhitzen eines Gemisches der berechneten Mengen von Hexammin und wasserfreiem $CoCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 230°.

Bildungswärme vgl. S. 405.

Matt violett gefärbtes Pulver, Schmelzpunkt etwa 321°. Ammoniak-Tension p:

Temp. =	208	215	230	° C
p =	2,86	3,76	8,05	mm Hg

Der letzte Wert stimmt mit dem aus der Isotherme von 230° (Fig. 126) ermittelten überein (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Außer den vorgenannten Amminen haben Clark, Quick und Harkins[1036]) noch ein **5-Ammin** und ein **4-Ammin** hergestellt. Da diese Verbindungen aber beim isobaren oder isothermen Abbau der höheren Ammine des Kobaltochlorides nicht auftreten, ist ihre Existenz unsicher. Curtis und Burns[981]) glaubten beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von $CoCl_2$ in Isoamylalkohol ein **3-Ammin** erhalten zu haben, doch entstehen nach Clark, Quick und Harkins[1036]) unter diesen Umständen höhere Ammine.

System $CoCl_2$-NH_3

Die Gleichgewichtsverhältnisse in diesem System wurden von W. Biltz mit Fetkenheuer[923]) und Rahlfs[1250]) durch Aufnahmen der Kurven des isothermen und isobaren Abbaues der höheren Ammine untersucht.

Fig. 124 gibt die Isotherme von —78,5° wieder, die an einem durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf wasserfreies $CoCl_2$ gewonnenen Präparat aufgenommen wurde.

Aus der Form der Kurve ergibt sich ohne weiteres, daß bei dieser Temperatur ein 10-Ammin existiert, das bei Entzug von NH_3 ohne Bildung einer stabilen Zwischenverbindung in $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ übergeht (Biltz, Rahlfs[1250])).

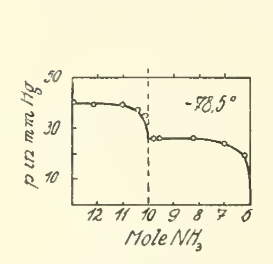


Fig. 124.
System $CoCl_2$—NH_3, Isotherme von —78,5° C.

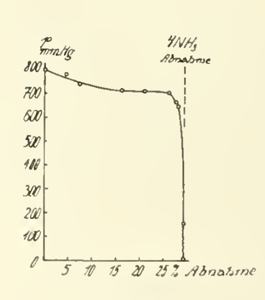


Fig. 125.
System $CoCl_2$—NH_3, Abbau von $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ bei 137,0° C.

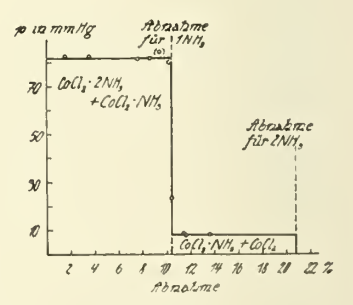


Fig 126.
System $CoCl_2$—NH_3, Abbau von $CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$ bei 230,0° C.

In Fig. 125 ist die Isotherme von 137,0° mit $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ als Ausgangsmaterial, in Fig. 126 die Isotherme von 230,0° mit $CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$ als Ausgangsmaterial abgebildet. Als Ordinaten sind in beiden Fällen die Ammoniakdrucke p in mm Hg, als Abszissen die Abnahmen des Ammoniakgehaltes in Prozenten des Ammoniakgehaltes des Ausgangsmateriales aufgetragen.

Aus Fig. 126 ist zu entnehmen, daß der Abbau des Diammins zu $CoCl_2$ über das Monammin als Zwischenkörper ganz glatt erfolgt. Der Abfall im Ammoniakdruck vollzieht sich in jeder Stufe sehr scharf, wenn der Bodenkörper frei von dem höheren Ammoniakat geworden ist. Während des Abbaues ist ein Farbenübergang vom Rosa des Diammins über das Blauviolett des Monammins zum

Literatur S. 508.

reinen Blau des wasserfreien Kobaltchlorides zu beobachten. In dem Gebiet, wo zwei Bodenkörper nebeneinander existenzfähig sind, lassen sie sich auch im Bodenkörper an der verschiedenen Färbung der einzelnen Teilchen nebeneinander erkennen.

Die Isotherme des Hexammins in Fig. 125 zeigt keine scharfen Knickstellen. Schon vom ersten Ammoniakentzug an sinkt der Zersetzungsdruck zuerst langsam, dann immer rascher, bis der Bodenkörper die Zusammensetzung des Diammins erhält. Dieser Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß der Bodenkörper in einem weiten Gebiet aus Mischkristallen von Hexammin und Diammin besteht. Die Mischkristalle sind violettrosa gefärbt und schon durch ihre Farbe von dem Blaßrosa des Hexammins und dem Reinrosa des Diammins zu unterscheiden.

Auf das Vorhandensein solcher Mischkristalle weist auch der Verlauf der in Fig. 127 wiedergegebenen Isobaren hin. Die Kurve wurde erhalten, indem man Hexammin im strömenden Ammoniak von Atmosphärendruck bei allmählich gesteigerter Temperatur bis zum Schmelzpunkt erhitzte (mit ⟶ bezeichneter Kurvenast) und dann ebenfalls im strömenden Ammoniak abkühlte (mit ⟵ bezeichnet). Wie man sieht, beginnt die Zersetzung des Hexammins beim Erhitzen oberhalb 130°, die Ammoniakabgabe wird mit steigender Temperatur allmählich größer, bis bei 220° die Zusammensetzung des Diammins erreicht ist. Der horizontale Kurventeil bei 152—175° könnte auf das Vorhandensein einer zwischen dem Hexammin und Diammin liegenden Verbindung hinweisen. Da die Horizontale aber keiner einfachen Zusammensetzung des Bodenkörpers entspricht (die Bildung von $CoCl_2 \cdot 3\,NH_3$ würde eine NH_3-Abnahme um 22% NH_3 erfordern, gegenüber der tatsächlich beobachteten Abnahme von 20,3%) und da sie mit den Hexammin- und Diammingebieten durch geneigte Kurventeile verbunden ist, so ist zu folgern, daß die Horizontale einem Gebiet gesättigter Mischkristalle aus Diammin und Hexammin entspricht. Zu dieser Auffassung zwingen auch die analogen Verhältnisse bei $CoBr_2$ (S. 415) und CoJ_2 (S. 417).

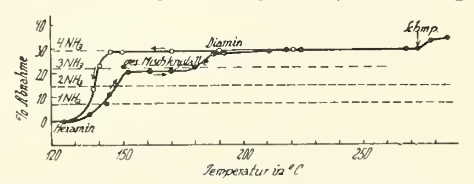


Fig. 127. System $CoCl_2$—NH_3. Isobare bei Atmosphärendruck nach Biltz, Fetkenheuer[923]).

Die gesättigten Mischkristalle haben fahl violette bis graurosa Farbe. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $(CoCl_2 \cdot 6\,NH_3)_1 \cdot (CoCl_2 \cdot 2\,NH_3)_{2,31}$. Sie werden nur erhalten, wenn man das Hexammin, wie bei den hier veranschaulichten Versuchen, bei sehr langsam gesteigerter Temperatur erhitzt. Erhitzt man im NH_3-Strom sofort auf eine Temperatur in dem Mischkristallgebiet, so tritt direkter Abbau bis nahe zum Diammin ein, offenbar weil das Hineindiffundieren des Diammins in das noch übrig gebliebene Hexammin längere Zeit erfordert als der Abbau des Hexammins. Läßt man das Diammin im NH_3-Strom allmählich erkalten, so bilden sich, wie aus der Abkühlungskurve ⟵ hervorgeht, keine gesättigten Mischkristalle[923, 1250]).

Die magnetische Suszeptibilität erfährt beim Übergang von $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ in $CoCl_2$ nur eine geringfügige Änderung (Klemm, Schüth[1967])).

Unzureichend definierte Ammine

$CoCl_2 \cdot 5\,NH_3 \cdot H_2O$ soll sich nach Clark, Quick, Harkins[1036]) bilden, wenn man NH_3 in eine zunächst zum Sieden erhitzte und dann während des Durchleitens von NH_3 auf — 10° abgekühlte Lösung von $CoCl_2$ einleitet. Feines

Literatur S. 508.

rosa gefärbtes Pulver von der Dichte 1,559. Die Zusammensetzung des Produktes ist nicht ganz einheitlich, da es mitunter mehr NH_3 und weniger H_2O enthält als der obigen Formel entspricht.

Verbindungen von $CoCl_2$ mit NH_4Cl und NH_3 bilden sich beim Erhitzen von $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ an der Luft (Rose[192]), Biltz[886])), beim Erhitzen von $CoCl_2$ in einem Strome von NH_4Cl (Biltz, Fetkenheuer[923])), schließlich beim vorsichtigen thermischen Abbau von Hexamminkobaltichlorid (Biltz[886])). Die Zusammensetzung der Produkte schwankt sehr stark, es handelt sich offensichtlich um Gemenge bisher nicht sichergestellter Verbindungen.

$Cs_2[CoCl_4]$-Ammoniakate

Es bestehen folgende 4 Verbindungen: $Cs_2[CoCl_4] \cdot 9\,NH_3$, rötlichorange, unter -34^0 beständig, $Cs_2[CoCl_4] \cdot 5\,NH_3$, hellrot, bis $+78^0$ beständig, $Cs_2[CoCl_4] \cdot 2\,NH_3$, blau, $Cs_2[CoCl_4] \cdot NH_3$, violett. Das 9-Ammoniakat wird durch Einwirkung von flüssigem NH_3 auf $Cs_2[CoCl_4]$ bei -82^0 erhalten, die anderen Verbindungen ergeben sich beim Abbau des 9-Ammoniakates (G. u. P. Spacu[1977])).

Kobaltobromid-Ammoniakate

Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei den entsprechenden Verbindungen des Kobaltochlorides mit der Ausnahme, daß ein 10-Ammoniakat bisher nicht erhalten werden konnte (Biltz, Rahlfs[1250])).

$CoBr_2 \cdot 6\,NH_3$ wird analog dem Hexammin von $CoCl_2$ hergestellt, also durch Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf wasserfreies $CoBr_2$ (Rammelsberg[37]), Biltz, Fetkenheuer[923]), Ephraim[851]), Clark, Buckner[1073])), auf eine Lösung von $CoBr_2$ in Methylazetat (Naumann, Rill[734]), Clark, Buckner[1073])), durch Umsetzung von Ammoniak mit in Wasser gelöstem $CoBr_2$. Außerdem entsteht das Hexammin aber auch bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei $-78{,}5^0$ auf $CoBr_2$, während bei $CoCl_2$ unter diesen Bedingungen das 10-Ammin erhalten wird (Biltz, Rahlfs[1250])).

Bildungswärme vgl. S. 405.

Tiefrosa gefärbte Kristalle oder hellrosa gefärbtes Pulver, etwas gelblicher als $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$[923]). Die Kristalle gehören dem Fluorittypus an. Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 10{,}389$ Å (Bödtker-Naess, Hassel[1961])). Dichte nach Biltz und Birk[1118]): $D^{25}/_{4^0} = 1{,}871$, Mol.-Vol. $= 171{,}6$ (für das auf nassem Wege dargestellte kristallisierte Produkt), $D^{25}/_{4^0} = 1{,}879$ (für das auf trockenem Wege hergestellte sehr lockere Pulver). Dichte nach Clark, Buckner[1073]) $D = 1{,}955$, Mol.-Vol. $= 164{,}07$. Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 32{,}8$ (Klemm, Schüth[1967])).

Schmilzt bei etwa 258^0 unter Zersetzung[923]).

Tabelle 176

Ammoniak-Tensionen p nach Ephraim[852])

Temp. =	104	113	121,5	131,5	142	150	159,5	165	170,5	175	176,5 ° C
p =	74	89	110	140	207	279	405	493	590	684	728 mm Hg

Diese Werte sind nach Biltz und Fetkenheuer[923]) aus den bei $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ angeführten Gründen etwas zu niedrig. Durch Extrapolation der Isotherme von $136{,}8^0$ (S. 415) auf die Ammoniakabgabe Null ergibt sich der wahre Zersetzungsdruck des Hexammins für diese Temperatur zu $p = 200$ mm Hg, während aus der Tensionskurve von Ephraim für $136{,}8^0$ $p = 177$ mm abzuleiten ist.

Abweichende Tensionsangaben bei Peters[830]).

Durch Wasser wird das Hexammin unter Bildung grüner Flocken und einer hellbraunen Flüssigkeit zersetzt (Rammelsberg[37])).

$CoBr_2 \cdot 2\,NH_3$: Die rosa gefärbte α-Form entsteht beim systematischen Abbau des Hexammins (Biltz, Fetkenheuer[923]), vgl. auch Clark, Buckner[1073]) Schmilzt bei 260°[923])). Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 51{,}4$ (20° C) (Klemm, Schüth[1967])). Ammoniaktensionen p:

Temp. =	152,4	160,5	181,8	° C	(Biltz, Fetkenheuer[923])).
p =	0,43	0,695	2,04	mm Hg	

Die β-Form entsteht nach Naumann und Rill[734]) durch Erhitzen des Hexammins auf 120°, Biltz und Fetkenheuer[923]) stellten sie analog dem β-$CoCl_2 \cdot 2\,NH_3$ her (vgl. S. 411, sowie Clark, Buckner[1073])). Aus kristallisiertem Hexammin gewonnen blauviolett, aus pulverigen hellblau[923]). Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 47{,}9$ (20° C) (Klemm, Schüth[1967])).

$CoBr_2 \cdot NH_3$ wurde von Biltz und Fetkenheuer[923]) durch Abbau des Hexammins bei 181,8° dargestellt, Clark und Buckner[1073]) gewannen es analog dem $CoCl_2 \cdot NH_3$ (vgl. S. 411). Bildungswärme vgl. S. 405.

Blau gefärbtes Salz, Ammoniaktensionen p:

Temp. =	161,4	181,8	188,6	208,4	° C	(Biltz, Fetkenheuer[923])).
p =	0,29	0,99	1,22	3,46	mm Hg	

Außer den vorgenannten Amminen soll nach Naumann und Kämmerer[894]) noch ein 4-Ammin existieren; nach den Untersuchungen im System $CoBr_2$—NH_3 dürfte es sich aber nicht um eine einheitliche Substanz handeln.

System $CoBr_2$-NH_3

Die Isothermen in diesem System, die von Biltz und Fetkenheuer[923]) aufgenommen wurden, zeigen einen ähnliche Verlauf wie die entsprechenden Kurven im System $CoCl_2$—NH_3.

In der in Fig. 128 abgebildeten Isotherme von 136,8° mit kristallisiertem Hexammin als Ausgangsmaterial ist das Gebiet der violettrosa gefärbten Misch-

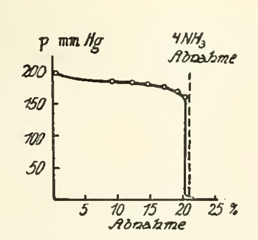


Fig. 128. System $CoBr_2$—NH_3, Abbau von $CoBr_2 \cdot 6\,NH_3$ bei 136,8° C.

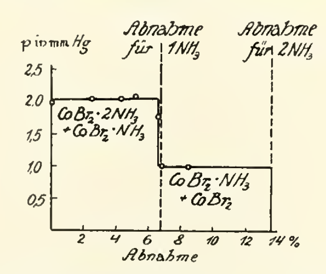


Fig. 129. System $CoBr_2$—NH_3, Abbau von $CoBr_2 \cdot 2\,NH_3$ bei 181,8° C.

kristalle zwischen Hexammin und Diammin deutlich gekennzeichnet, das Existenzgebiet des Diammines beginnt bei dem steilen Druckabfall nach Abgabe von 4 Mol. NH_3.

Fig. 129 enthält die Isotherme von 181,8° mit dem Diammin als Ausgangsmaterial. Mischkristalle treten hier nicht auf. Die einzelnen Bodenkörper sind

Literatur S. 508.

unter dem Mikroskop leicht nebeneinander zu erkennen, da sie durch ihre Farbe scharf unterschieden sind (Diammin rosa, Monammin blauviolett, $CoBr_2$ hellgrün).

Die Aufnahme von Isobaren unter einem Ammoniakdruck von einer Atmosphäre ist bei den Kobaltbromidamminen nicht möglich. Erhitzt man das Hexammin in NH_3-Atmosphäre bis zur Temperatur der beginnenden Zersetzung, so verfärbt es sich sofort nach blau. Wasserfreies Kobaltobromid verflüssigt sich im Ammoniakstrom schon bei 160—170° infolge der entwickelten Reaktionswärme, obwohl der Schmelzpunkt des Hexamminbromides erst bei etwa 258° liegt[923]).

Die magnetische Suszeptibilität steigt beim Übergang von $CoBr_2 \cdot 6\,NH_3$ in $CoBr_2 \cdot 2\,NH_2$ etwas an. Der Verlust der letzten 2 Mole NH_3 bewirkt praktisch keine Änderung des Magnetismus (Klemm, Schüth[1967])).

Kobaltojodid-Ammoniakate

Ein 10-Ammin existiert hier ebensowenig wie bei $CoBr_2$. An seiner Stelle entsteht wie dort das Hexammin (Biltz, Rahlfs[1250])).

$CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ bildet sich wie das entsprechende Ammin von $CoCl_2$ oder $CoBr_2$ bei der Einwirkung von gasförmigen NH_3 auf wasserfreies CoJ_2 (Rammelsberg[35])), oder auf nassem Wege analog dem $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$. Ausschluß von Luft ist nicht vonnöten, weil die Verbindung wenig empfindlich ist (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Bildungswärme vgl. S. 405.

Hellrosa gefärbtes Pulver, noch etwas gelbstichiger als $CoBr_2 \cdot 6\,NH_3$, oder tief rosa, gelbstichige Kristalle[923]), Kristallstruktur kubisch, Gitterkonstante a = 10,94 Å (Stoll[1331]), vgl. auch Biltz[1428])), a = 10,914 Å (Bödtker-Naess, Hassel[1961])). Dichte $D^{25}/_{4^0}$ = 2,096, Mol.-Vol. = 198,0 (Biltz, Birk[1118])), D = 2,36 (Clark, Buckner[1073])).

Magnetische Suszeptibilität χ nach Klemm, Schüth[1967])

Abs. Temp.	91	195	293°
$\chi \cdot 10^6$	67,6	37,6	26,1

Tabelle 177

Ammoniak-Tensionen p nach Ephraim[852])

Temp. =	143,5	163	170	174,5	184,5	188,5	193	197,5	° C
p =	92	182	245	292	440	515	605	730	mm Hg

Aus den bei $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3$ angegebenen Gründen sind die von Ephraim gefundenen Tensionswerte etwas zu niedrig. Richtige Zahlen ergeben sich durch Extrapolation der Isothermen (S. 417) auf die NH_3-Abgabe Null. Man erhält auf diese Art für 181,5° p = 456 mm (die Kurve von Ephraim ergibt für diese Temperatur p = 385 mm), und für 137° p = 70 mm (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Die Abscheidbarkeit des Kobalts aus der ammoniakalischen Lösung mit KJ als $[Co(NH_3)_6]J_2$ wird von Schoeller und Powell[985]) zur analytischen Trennung des Kobalts (und Nickels) von anderen Metallen bei der Untersuchung von Legierungen und Erzen empfohlen.

$CoJ_2 \cdot 4\,NH_3$, das von Rammelsberg[35]) beschrieben wurde, existiert tatsächlich nicht (Biltz, Fetkenheuer[923])).

$CoJ_2 \cdot 2\,NH_3$: Die dunkelblaue α-Form erhält man, wenn man das Hexammin unter zeitweiligem Evakuieren auf 156° erhitzt, bis der Druck fast Null und die Substanz rein blau geworden ist (Biltz, Fetkenheuer[923])).

Bildungswärme vgl. S. 405. Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6$ = 35,7 bei 195° abs., = 25,0 bei 293° abs. (Klemm, Schüth[1967])). Schmilzt bei 222°. Ammoniak-Tensionen p:

Temp. =	136,5	153,5	° C	(Biltz, Fetkenheuer[923])).
p =	0,17	0,94	mm Hg	

Die β-Form entsteht beim Aufbewahren des Hexammins im Hochvakuum über Schwefelsäure in malachitgrünen Pseudomorphosen nach dem Hexammin oder als tief grünes Pulver[923]). Magnetische Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 35{,}7$ bei 195° abs, = 24,9 bei 293° abs. (Klemm, Schüth[1967])). Sie scheint sich an der Luft rascher zu oxydieren als die α-Form. Beim Erhitzen geht die β-Modifikation in die α-Form über (Biltz, Fetkenheuer[923])).

$CoJ_2 \cdot NH_3$ ist nicht existenzfähig (vgl. System CoJ_2—NH_3). Beim Erhitzen eines Gemisches der berechneten Mengen $CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ und CoJ_2 entsteht ein Gemenge von $CoJ_2 \cdot 2\,NH_3$ und CoJ_2 (Clark, Buckner[1073])).

System CoJ_2-NH_3

In Fig. 130 sind die Isothermen von 181,5° und 137,0° mit $CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ als Ausgangsmaterial nach den Versuchen von Biltz und Fetkenheuer[923]) eingezeichnet. Die Zahlenwerte für den Druck p links von der Ordinatenachse gehören zu der Isotherme von 181,5°, die rechts angeschriebenen Zahlen zu der Isotherme von 137,0°.

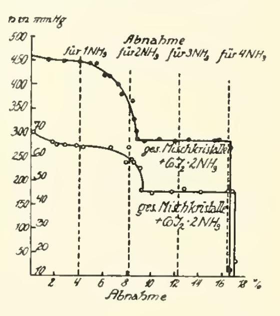


Fig. 130. System CoJ_2—NH_3, Abbau von $CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ bei 137,0 bzw. 181,5° C.

Die Kurven setzten sich, wie ersichtlich, aus drei Teilen zusammen. Im ersten Teil besteht der Bodenkörper zwischen etwa 5 und 9% NH_3-Abnahme aus einheitlichen rotviolett gefärbten Mischkristallen von $CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ und $CoJ_2 \cdot 2\,NH_3$ mit wachsender Konzentration an Diammin; vorher, zwischen 0 und 5% NH_3-Abnahme treten neben den Mischkristallen rosa gefärbte Teile des Hexammins auf. Die Druckeinstellung erfolgt in diesem Teil der Isotherme insbesondere bei der niederen Temperatur von 137° außerordentlich langsam.

Längs des folgenden horizontalen Teiles der Isothermen besteht der Bodenkörper aus einem Gemenge von rotviolett gefärbten gesättigten Mischkristallen der Zusammensetzung $(CoJ_2 \cdot 6\,NH_3)_1 \cdot (CoJ_2,\ 2\,NH_3)_{1,15}$ und von blauem Diamminkobaltjodid. Ein Tetrammin existiert nicht.

Längs des letzten vertikalen Teiles der Isothermen bildet das rein blaue Diammin den Bodenkörper. Die Bestimmung des Diammindruckes bei 181,5° ließ sich nicht durchführen, weil die Substanz nach einigem Erhitzen im Hochvakuum zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmilzt.

Der isotherme Abbau des Diammins zu CoJ_2 konnte nicht vollständig verfolgt werden, da der Schmelzpunkt des Diammins ebenso wie der des Kobaltjodides durch kleine gegenseitige Beimengungen sehr stark heruntergedrückt wird. Durch einzelne Bestimmungen an Mischungen in unmittelbarer Nähe der Zusammensetzung des wasserfreien Salzes und des Diammins ließ sich aber nachweisen, daß der Abbau von dem Diammin unmittelbar zu CoJ_2 erfolgt, daß also ein stabiles Monammin nicht existiert. Wenn es überhaupt existenzfähig ist, so muß es eine ebenso große oder größere Ammoniaktension besitzen als das Diammin[923])*.* Die magnetische Suszeptibilität wird beim Abbau von $CoJ_2 \cdot 6\,NH_3$ zunächst etwas kleiner. Sie steigt dann beim Übergang in CoJ_2 wieder ungefähr zu dem Ausgangswert an (Klemm, Schüth[1967])).

$CoHgJ_4 \cdot 6\,NH_3$, aus K_2HgJ_4 und ammoniakalischer Kobaltlösung (Vojatsakis[1829])).

Literatur S. 508.

Kobaltocyanid-Ammoniakate

$Co(CN)_2 \cdot 2\,NH_3$ entsteht bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf $Co(CN)_2$ unter 10° als graugrüner Körper. Oberhalb 10° oder beim Aufbewahren im Vakuum spaltet der Körper NH_3 ab und geht in $Co(CN)_2$ über (Peters[706, 830]).

$Co_2Fe^{II}(CN)_6 \cdot 3\,NH_3$, schokoladebraun, gibt im Vakuum 2 Mole NH_3 ab (Peters[830]).

$Co_2Fe^{II}(CN)_6 \cdot 12\,NH_3 \cdot 9\,H_2O$ kristallisiert aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Kobaltosalzlösung auf Zusatz von Ferrocyankalium in zarten, schwach rosenrot gefärbten Kristallnadeln, die sich an der Luft, im Vakuum oder beim Behandeln mit Wasser sehr leicht unter Ammoniakabgabe zersetzen (Gintl[175], Čurda[176]); vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, S. B 525). Die rötliche Färbung, die sehr verdünnte Kobaltsalzlösungen auf Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ in Anwesenheit von Ammoniak geben, kann zu einem sehr empfindlichen Nachweis von Kobalt verwendet werden (Mindalew[1205]).

$Co_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot 8\,NH_3$, aus wasserfreiem $Co_3(FeCy_6)_2$ und NH_3-Gas, schokoladebraun, gibt im Vakuum 3 Mole NH_3 ab (Peters[830]).

Eine ammoniakalische Kobaltlösung gibt auf Zusatz von Ferricyankalium eine tief gelbrote Färbung; sehr empfindliche Reaktion, die zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung des Kobalts dienen kann (vgl. Fresenius[1008], Ridisüle[1005], Agnew[1494]).

Kobaltorhodanid-Ammoniakate

$Co(CNS)_2 \cdot 10\,NH_3$ bildet sich aus wasserfreiem $Co(CNS)_2$ und flüssigem NH_3 bei — 78,5° und besitzt bei dieser Temperatur einen NH_3-Druck von 20 mm Hg (Birk, Biltz[1263]).

$Co(CNS)_2 \cdot 6\,NH_3$ wird durch Sättigung von wasserfreiem $Co(CNS)_2$ mit NH_3-Gas bei Zimmertemperatur erhalten. Hell rotvioletter Körper, der im Vakuum unter NH_3-Abgabe zuerst graublau, dann dunkelblau wird. Er enthält dann noch 2 Mole NH_3 (Peters[706, 830]). Dichte $D^{-32°} = 1{,}276$, Mol.-Vol. $= 217{,}3$ (vgl. auch S. 407, Birk, Biltz[1263]).

$Co(CNS)_2 \cdot 4NH_3$ bildet sich nach Sand[603]) beim Einleiten von NH_3-Gas in eine wasserfreie Lösung von $Co(CNS)_2$ in Amylalkohol bei Luftabschluß. Unter Erwärmen scheiden sich (zuweilen) rote Öltröpfchen ab, die sofort zu rosaroten Nadeln erstarren. In Wasser und Alkohol löslich. An feuchter Luft färbt sich die Substanz dunkelblau. Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung des Salzes in Alkohol oder Amylalkohol scheiden sich haarfeine gelbgrüne Nadeln von der Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_{10}(CNS)_4 \cdot O_2$ ab, die durch Wasser unter O_2-Entwicklung und Abscheidung einer schmutziggrünen Verbindung zerlegt werden. Jod oxydiert das Tetrammin leicht nach dem Schema:

$$Co[(SCN)_2(NH_3)_4] + J = Co[(SCN)_2(NH_3)_4]J$$

zu Kobaltirhodanatotetramminjodid.

Nach Sand ist das Tetrammin als Nichtelektrolyt von der Formel $[Co(SCN)_2(NH_3)_4]$ aufzufassen (vgl. auch S. 407).

Kobaltochlorat-Ammoniakate: Versetzt man eine konzentrierte $Co(ClO_3)_2$-Lösung in H_2-Atmosphäre mit konzentriertem Ammoniak, so entsteht ein rosafarbener, höchst oxydabler kristallinischer Körper, wahrscheinlich $Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,NH_3$. Beim Waschen mit Alkohol geht er in schmutziggrünes $Co(ClO_3)_2 \cdot 4\,NH_3$ über, das beständiger ist, sich beim Liegen an der Luft aber doch allmählich unter Oxydation gelbbraun färbt (Ephraim, Jahnsen[949]).

Literatur S. 508.

$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,NH_3 \cdot 2\,KBr$ und $Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,NH_3 \cdot 2\,KJ$ wurden von Poma[795]) durch allmähliches Eingießen von konzentrierter $Co(ClO)_3)_2$-Lösung in eine mit KBr bzw. KJ gesättigte konzentrierte Ammoniaklösung gewonnen. Eine entsprechende KCl-Verbindung entsteht nicht.

Kobaltoperchlorat-Ammoniakate

$Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,NH_3$ bildet sich beim Behandeln von $Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ mit NH_3-Gas unter Luftabschluß oder beim Zugeben einer ammoniakalischen Ammoniumperchloratlösung zur Lösung eines Kobaltosalzes (Salvadori[789])).

Rosenrote schwer lösliche Oktaeder (Roth[796])) vom Fluorittypus, Gitterkonstante $a = 11{,}449 \pm 0{,}001$ Å (Hassel, Kringstad[1933])). Dichte (pyknometrisch $D^{25}/_{4^0} = 1{,}598$, Mol.-Vol. $= 225{,}4$ (Birk, Biltz[1263]), vgl. auch S. 407, Dichte (aus röntgenographischen Daten berechnet) $= 1{,}582$ (Hassel, Kringstad[1933])).

Färbt sich an der Luft zunächst ohne Gewichtsänderung grünlich, dann findet Übergang in gelbes $Co(ClO_4)_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$ statt, beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall unter Abscheidung von $Co(OH)_2$ ein. Beim Erhitzen über 148° zersetzt sich die Verbindung rasch unter Entweichen von O_2, N_2, Cl_2, H_2O und HCl (Salvadori[789])). Nach Friedrich und Vervoorst[1332]) ist das Salz explosiv, die Verpuffungstemperatur beträgt 275°.

Salvadori[789]) stellte aus dem Hexammin durch Entzug von NH_3 oder durch Einwirkung von Wasser noch folgende Verbindungen her, die sich bei geeigneter Behandlung wieder in das Hexammin rückverwandeln lassen: $Co(ClO_4)_2 \cdot 5\,NH_3$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 4\,NH_3$, purpurrot, $Co(ClO_4)_2 \cdot 3\,NH_3$, tiefrot, $Co(ClO_4)_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$, blau, $Co(ClO_4)_2 \cdot 3\,NH_3 \cdot 3\,H_2O$, grün.

$CoS_2O_6 \cdot 6\,NH_3$ entsteht nach Ephraim und Rosenberg[1001]) durch Einwirkung von NH_3-Gas auf teilweise entwässertes Kobaltodithionat zuerst bei 60°, dann bei 140° und schließlich nach Entweichen des Wassers bei Zimmertemperatur. Rosa gefärbter Stoff, dessen Analysenzahlen infolge teilweiser Zersetzung nicht sehr gut übereinstimmen. Ammoniak-Tension p:

Temp. =	100,5	111	121	133,5	141,5	150	157	157,5	° C
p =	88	133	201	332	455	610	740	760	mm Hg

Die vorstehenden Werte sind an einem Präparat gemessen, aus dem durch Absaugen etwas NH_3 entfernt worden ist. Das unveränderte Präparat gibt zunächst etwas niedrigere Ammoniakdrucke, der Druck von 760 mm wird z. B. erst bei 159° erreicht[1001]).

Kobaltosulfat-Ammoniakate

$CoSO_4 \cdot 6\,NH_3$ ist die NH_3-reichste Verbindung, die durch Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Kobaltosulfat zu erhalten ist. Die Aufnahmefähigkeit des Kobaltsulfates für NH_3 scheint übrigens sehr von der Art der Herstellung (Oberflächenbeschaffenheit?) des Sulfates abzuhängen. Während das aus den Hydraten durch Erhitzen (evtl. mit $(NH_4)_2SO_4$) gewonnene $CoSO_4$ 6 Mole NH_3 glatt unter starker Wärmeentwicklung und bedeutendem Aufschwellen absorbiert (Rose[20]), Biltz, Birk[1263])), konnte Ephraim[1313]) aus dem durch Abrauchen des Heptahydrates mit konz. Schwefelsäure gewonnenen Produkt das 6-Ammin nur erhalten, indem er wiederholt flüssiges Ammoniak darauf kondensierte und jedesmal einige Stunden einwirken ließ. Clark, Quick und Harkins[1036])

Literatur S. 508.

gelang es überhaupt nicht, an entwässertes $CoSO_4$ (hergestellt durch 4stündiges Erhitzen von $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 280°) 6 Mole NH_3 anzulagern, sie erhielten stets nur ein Pentammin.

Auf nassem Wege stellt man das Hexammin her, indem man Ammoniak unter Luftabschluß in eine konz. wäßrige Kobaltsulfatlösung einleitet und die rosenrot gefärbte Flüssigkeit mit Alkohol fällt. Das Produkt verliert dabei leicht einen Teil des Ammoniaks (Frémy[74]).

Teilbildungswärme aus $CoSO_4 \cdot 4\,NH_3$ und NH_3, aus den NH_3-Tensionen nach der Nernstschen Näherungsformel berechnet = 13,98 kcal/Mol aufgenommenes NH_3 (Ephraim[884]).

Das Hexammin bildet ein hellrosa gefärbtes Pulver. Das mit flüssigem Ammoniak erzeugte Präparat ist zunächst kleinvolumig, vermehrt aber beim Schütteln sein Volumen sehr stark. Die auf trockenem Wege hergestellten Produkte sind von vornherein sehr voluminös. Diese Weiträumigkeit scheint darauf zu beruhen, daß sich die Teilchen beim Schütteln elektrisch aufladen und dann abstoßen (Ephraim[884, 1313]). Dichte $D^{25}/_{4^0}$ = 1,6545, Mol.-Vol. = 155,5 (Birk, Biltz[1236]), vgl. auch S. 407).

Ammoniak-Tension p nach Ephraim[884])

Temp. =	66	80,5	90	98,5	102,5	106	109,5	116,5	°C
p =	87	174	292	414	484	538	596	760	mm Hg

$CoSO_4 \cdot 5\,NH_3$, das von Clark, Quick und Harkins[1036]) wie oben angegeben erhalten wurde, wird als rosa gefärbtes voluminöses Pulver von der Dichte D = 1,703, Mol.-Vol. = 141,03 bezeichnet. Beim isobaren Abbau des Hexammins tritt das Pentammin nicht auf (vgl. unten System $CoSO_4$—NH_3).

$CoSO_4 \cdot 4\,NH_3$. Ammoniak-Tension p des durch Abbau aus dem Hexammin hergestellten Salzes:

Temp. =	113,5	124	135	136,5	°C
p =	210	404	656	760	mm Hg

Teilbildungswärme aus den Tensionen berechnet = 14,78 kcal/Mol aufgenommenes NH_3 (Ephraim[884]).

Die Existenz weiterer Ammine, über die aber nichts näheres bekannt ist, wird durch die Verhältnisse beim isobaren Abbau des Hexammins wahrscheinlich gemacht (vgl. den folgenden Absatz).

System $CoSO_4$—NH_3

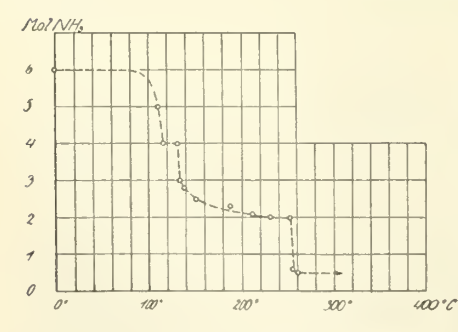


Fig. 131. System $CoSO_4$—NH_3 nach Ephraim[1313]).

In Fig. 131 ist die von Ephraim[1313]) bei Atmosphärendruck aufgenommene Isobare mit $CoSO_4 \cdot 6\,NH_3$ als Ausgangsmaterial abgebildet.

Man sieht, daß das Hexammin bis etwa 90° beständig ist; dann tritt zunehmend rascher werdende NH_3-Abgabe ein, bis die Zusammensetzung des Tetrammins erreicht ist. Dieses ist etwa zwischen 118 und 132° beständig, geht dann in Triammin über, das seinerseits gleich weiter in Diammin zerfällt, dessen Zusammensetzung etwa bei 232° erreicht

Literatur S. 508.

wird. Erneuter Abbau vollzieht sich bei 254° und führt ganz plötzlich zu dem 0,5-Ammin, das bis 320° unzersetzt bleibt. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch abgebrochen.

Die Form der Abbaukurve zeigt die Existenz verschiedener Gebiete fester Lösungen an, eines davon führt zwischen 90 und 118° von Hexammin zu Tetrammin, ein anderes zwischen 135 und 254° von Tetrammin zu Diammin.

Die Farbe des Bodenkörpers bleibt bis zur Zusammensetzung des Triammins rein rosa, beim Diammin wird sie leuchtend violett, zum Schluß wieder etwas heller.

$CoSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht nach Clark, Quick und Harkins[1036]) beim Einleiten von NH_3 in eine heiße konzentrierte Lösung von Kobaltsulfat bis zum Abkühlen oder beim Erhitzen einer mit überschüssigem Ammoniak und Alkohol versetzten $CoSO_4$-Lösung in der Druckflasche.

Rote Kristalle, trocken luftbeständig, feucht sehr oxydabel. Sie lassen sich unzersetzt 25 Stunden lang auf 50° erhitzen oder im Vakuum aufbewahren. Dichte D = 1,804, Mol.-Vol. = 143,67.

$CoSO_4 \cdot 6\,NH_3 \cdot 2\,KBr$ und $CoSO_4 \cdot 6\,NH_3 \cdot 2\,KJ$ wurden von Poma[795]) durch Eingießen einer konzentrierten Kobaltsulfatlösung in eine konzentrierte, mit KBr oder KJ gesättigte Ammoniaklösung gewonnen. Rosa gefärbte Salze, die sich an der Luft zersetzen.

Kobaltonitrat-Ammoniakate

$Co(NO_3)_2 \cdot 9\,NH_3$ bildet sich nach Guntz und Martin[792]) bei der Umsetzung von fein verteiltem Kobalt mit $AgNO_3$ in flüssigem Ammoniak. Blaß orangerote Blättchen, die sich an der Luft verändern, bei schnellem Erhitzen verpuffen, bei langsamem Erhitzen nitrose Gase abgeben, bevor das ganze Ammoniak entwichen ist (vgl. S. 363). Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt.

$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,NH_3$ wird erhalten, indem man $Co(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ in luftfreiem Ammoniakstrom allmählich auf 80° erhitzt, dadurch das Wasser austreibt und die Masse schließlich nach Ephraim und Rosenberg[1001]) bei Zimmertemperatur mit NH_3 sättigt. Nach Clark und Buckner[1073]) müssen die letzten Reste Wasser durch abwechselndes Erhitzen auf 40° und darauffolgendes Überleiten von NH_3 ausgetrieben werden. Während der Umwandlung färbt sich die Masse zuerst grün, dann blau, später olivgrün und schließlich rosa (Ephraim, Rosenberg[1001]), nach Clark und Buckner[1073]) ist die Farbenfolge violett, dann schwarz und schließlich rötlichbraun (gleich der Farbe von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$).

Das vollständig wasserfreie Produkt ist luftbeständig, aber schon geringe Feuchtigkeit bewirkt Dunkelfärbung[1073]).

Dichte D = 1,473[1073]), $D^{25}/_{4^0}$ = 1,476, Mol.-Vol. = 193,2 (Birk, Biltz[1263]), vgl. auch S. 407). Ammoniak-Tensionen p nach Ephraim und Rosenberg[1001]):

Temp. =	21	109,5	131	137,5	152	153	157,5	160	° C
p =	13	129	209	271	471	535	650	760	mm Hg

Der letzte Wert (für Atmosphärendruck) ist extrapoliert.

Flüssiges Ammoniak löst Kobaltnitrat-Ammoniakat mit tiefroter Farbe, ein großer Ammoniaküberschuß bewirkt aber die Abscheidung eines braunen Niederschlages, der sich bei erhöhter Temperatur bedeutend vermehrt. Der Vorgang wird als Ammonolyse, ähnlich der Hydrolyse aufgefaßt (Friedrichs[924])).

$Co(NO_3)_2 \cdot 6\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht nach Frémy[74]) aus konzentrierten Lösungen von Kobaltnitrat und Ammoniak in Form rosenroter, an trockener Luft be-

---

Literatur S. 508.

ständiger Kristalle, die sich an feuchter Luft allmählich oxydieren und durch Wasser zersetzt werden (vgl. auch Thénard[1a]).

Clark und Buckner[1073]) stellten außer dieser Verbindung auch andere Produkte mit abweichendem Gehalt an NH_3 und H_2O her, die Einheitlichkeit dieser Körper ist aber zweifelhaft.

$Co(PF_6)_2 \cdot 6\,NH_3$, aus ammoniakalischen Lösungen von $(NH_4)PF_6$ und $CoSO_4$ als rosafarbenes, feinkristallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver zu erhalten. Geht bei 196° in ein niederes Ammin von dunkler Purpurfarbe über, bei 223° tritt Zerfall des Anions ein (Lange, Müller[1713]).

$Co(H_2PO_2) \cdot 6\,NH_3$, aus Kobalthypophosphit und NH_3-Gas. Geht man von hydratisiertem Kobaltohypophosphit aus, so wird die Umwandlung wie bei Nitrat angegeben bewirkt.

Ammoniak-Tensionen p

Temp. =	20	31	37	42	49	51	°C
p =	122	232	346	460	678	760	mm Hg

Die Tensionskurve ist auch nach Absaugen von etwa NH_3 befriedigend wieder herstellbar (Ephraim, Rosenberg[1001]).

$Co_3(PO_4)_2 \cdot 6\,NH_3$ scheidet sich aus der Lösung von $Co_3(PO_4)_2$ in starkem Ammoniak auf Zusatz von Alkohol als blaues Öl ab, das im NH_3-Strom bei 70° zu dunkelblauen Schuppen erstarrt. Das Produkt ist nicht ganz rein (Birk, Biltz[1263]).

Kobalto-ortho-arsenat-Ammoniakate wurden von Ducru[534, 560]) durch Erhitzen von $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ mit Lösungen von Ammoniak und Chlorammonium in der Druckflasche hergestellt. Es ergaben sich drei Verbindungen mit den Zusammensetzungen: $Co_3(AsO_4)_2 \cdot NH_3 \cdot 7\,H_2O$, $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 2\,NH_3 \cdot 6\,H_2O$, $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 3\,NH_3 \cdot 5\,H_2O$. Rote Nadeln oder rhombische Tafeln, in Wasser unlöslich, in konz. Ammoniak etwas löslich. Die letzte Verbindung besitzt bei 15—18° einen Dissoziationsdruck von 0,21 mm Hg, beim Erwärmen auf 65° steigt der Druck auf 23,5 mm, geht aber beim Abkühlen nicht auf den früheren Wert zurück. Oberhalb 100° geben die Verbindungen Wasser und Ammoniak ab, bei Rotglut hinterbleibt $Co_3(AsO_4)_2$.

Über die analytische Bestimmung der Arsensäure als $Co_3(AsO_4)_2 \cdot NH_3 \cdot 7\,H_2O$ vgl. Ducru[535]).

Kobaltovanadat nimmt fast kein Ammoniak auf[1325]) (vgl. S. 381). Über Ammoniakate unbestimmter Zusammensetzung von Kobaltochromat vgl. Malagutti, Sarzeau[42]).

$CoMoO_4 \cdot 2\,NH_3 \cdot H_2O$, dünne rote Prismen (Sonnenschein[68]).

$Co(ReO_4)_2 \cdot 4\,NH_3$, aus der ammoniakalischen Lösung von Kobaltoperrhenat. Zersetzt sich beim Erhitzen, Wasser verwandelt in grünes basisches Salz (Briscoe, Robinson, Rudge[1835]).

$CoCO_3 \cdot 3\,NH_3 \cdot 4\,H_2O$ kristallisiert aus der Lösung von $CoCO_3$ in konzentriertem Ammoniak beim Eindunsten im Vakuum als tief roter kristallinischer Körper, der leicht NH_3 abgibt.

Wasserfreies $CoCO_3$ nimmt kein NH_3 auf (Clark, Buckner[1073]).

$CoCS_3 \cdot 6\,NH_3$, schwarze Rhomboeder aus $Co(OH)_2$, NH_3 und CS_2 bei Ausschluß von Luft und Licht. In Wasser wenig löslich, wirkt als Vulkanisationsbeschleuniger (Dubosc[1019]).

Kobaltoformiat-Ammoniakate. Entwässertes Kobaltoformiat nimmt unter Eiskühlung 6 Mole, bei Zimmertemperatur 4 Mole NH_3 auf. Für die beiden Verbindungen wurden folgende Ammoniak-Tensionen p festgestellt:

$Co(HCO_2)_2 \cdot 6NH_3$	Temp. =	—15	0	6	11	15	20	21,5	°C
	p =	98	225	322	410	509	675	760	mm Hg
$Co(HCO_2)_2 \cdot 4NH_3$	Temp. =	24	50	64	74	82	90,5	92	°C
	p =	27	89	198	288	478	697	760	mm Hg

Die Tensionswerte für das Tetrammin wurden nach Entzug von etwas NH_3 erhalten (vgl. S. 419). Weiterer NH_3-Entzug ändert nichts an der Kurve, auch beim Hexammin werden die Zahlen durch Entzug von NH_3 nicht beeinflußt (Ephraim, Rosenberg[1001])).

Kobaltoacetat-Ammoniakate: Entwässertes Kobaltoacetat nimmt bei Zimmertemperatur nahezu 5 Mole, bei 0° 5,36—5,6 Mole NH_3 auf. Die Tensionskurven liegen zunächst schräg, was auf das Vorhandensein fester Lösungen schließen läßt. Nach Absaugen von etwas NH_3 stellt sich eine Kurve von normalem Verlauf ein, die aber wahrscheinlich nicht dem Hexammin, sondern einem niederen Ammin zugehört. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Temp. =	14	27	39	45	50	54	55,5	°C
p =	67	139	292	421	543	695	760	mm Hg

(Ephraim, Rosenberg[1001])).

Kobaltooxalat-Ammoniakate. **$CoC_2O_4 \cdot 6\ NH_3$**, aus entwässertem CoC_2O_4 und flüssigem Ammoniak. Dichte $D^{25}/_{4^0}$ = 1,505, Mol.-Vol. = 165,6 (Birk, Biltz[1263])).

$CoC_2O_4 \cdot 4\ NH_3$, aus entwässertem CoC_2O_4 und NH_3-Gas bei Zimmertemperatur. An feuchter Luft wird allmählich NH_3 abgegeben und Wasser aufgenommen, wobei über Zwischenstufen schließlich die Verbindung $CoC_2O_4 \cdot NH_3 \cdot 3\ H_2O$ entsteht (Ephraim[757])). Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Lagern von CoC_2O_4, $2\ NH_3 \cdot 2\ H_2O$ (rotviolettem Pulver, aus ammoniakalischer Kobaltoxalatlösung mit Alkohol gefällt) an feuchter Luft. In trockenem Ammoniakgas gibt $CoC_2O_4 \cdot 2\ NH_3 \cdot 2\ H_2O$ allmählich Wasser ab und lagert NH_3 an (Ephraim[757])).

Weiter sind Ammoniakate folgender organischer Kobaltoverbindungen bekannt: Benzoat (Ephraim, Rosenberg[1004])), β-Naphthalinsulfonat (Birk, Biltz[1263]), vgl. auch S. 407), Acetylacetonat (Biltz, Clinch[623]), Ley[925])), Brenzkatechinat (Reihlen[1113]), Weinland, Döttinger[1006])).

Kobalto-meta-silikat-Ammoniakat, $CoSiO_3 \cdot H_2O \cdot NH_3$, aus $CoSiO_3 \cdot 2\ H_2O$ und NH_3, blauviolett. Wasserfreies Metasilikat nimmt kein NH_3 auf (Schwarz, Mathis[1158])).

$Co(BF_4)_2 \cdot 6\ NH_3$ kristallisiert aus ammoniakalischen, mit Ammoniumborfluorid versetzten Kobaltsalzlösungen bei Luftabschluß. Rosafarbene, mikroskopische, reguläre Oktaeder[1401]), (Gitterkonstante a = 11,308 ± 0,001 Å; Dichte [aus den röntgenographischen Daten berechnet] = 1,526 (Hassel, Kringstad[1933])), die leicht unter Blaufärbung NH_3 verlieren und sich in feuchtem Zustande sehr leicht oxydieren. Isomorph mit den entsprechenden Verbindungen von Ni, Mn, Cd, Zn, sowie mit den Verbindungen dieser Metalle und des Kobalts, die durch Ersatz der BF_4-Gruppe durch ClO_4, MnO_4, SO_3F, CrO_3F entstehen (Wilke-Dörfurt, Balz[1401])).

Verbindungen mit Hydrazin (vgl. auch S. 406)

Die Verbindungen scheiden sich alsbald ab, wenn man Hydrazinhydrat auf die Lösungen der Kobaltosalze oder nach Franzen und Lucking[804]) auf die

Literatur S. 508.

Lösungen der Kobaltiammoniakverbindungen einwirken läßt. Im letzten Falle vollzieht sich in der Wärme unter Stickstoffentwicklung die Reduktion der Kobaltiammine.

Die Kobaltohydrazinverbindungen sind in Wasser schwer bis praktisch unlöslich, durch kochendes Wasser werden sie unter Bildung von $Co(OH)_2$ oder basischen Salzen zersetzt. In Ammoniak sind sie löslich, ebenso lösen sie sich leicht in verdünnten Säuren. Alkalilaugen scheiden $Co(OH)_2$ ab. Beim Erhitzen zerfallen die Verbindungen unter Abgabe von Hydrazin bzw. dessen Zersetzungsprodukten Stickstoff und Wasserstoff. Es hinterbleibt das Kobaltosalz, soweit es hitzebeständig ist.

Folgende Verbindungen sind dargestellt worden:

$CoCl_2 \cdot 2N_2H_4$, feines rosenrotes Pulver (Franzen, v. Mayer[664, 729])), spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 25°: $\chi = 48{,}7 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])). Über die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Konstitution des Komplexes vgl. Bose[1496]).

$CoBr_2 \cdot 2N_2H_4$, violettes Pulver oder grobe braunrote Kristalle (Franzen, v. Mayer[664, 729])), hellrosa gefärbtes, sehr feinkristallines Pulver (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$CoJ_2 \cdot 2N_2H_4$?, rosenrotes kristallines Pulver (Franzen, Lucking[804])); Hieber und Mühlbauer[1637]) konnten keine Verbindung von CoJ_2 mit N_2H_4 erhalten.

$Co(CNS)_2 \cdot 2\,N_2H_4$ fleischfarbenes Pulver, das sich bei 150° unter Hinterlassung von schwarzem Co_3O_4 zersetzt (Rây, Sarkar[1042])). Spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 27°: $\chi = 37{,}0 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])). Über die Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und Konstitution vgl. Bose[1496]).

Die Abscheidung der Verbindung aus Kobaltsalzlösungen ist quantitativ und kann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kobalts verwendet werden (Sarkar, Datta-Ray[1714])).

$Co(ClO_3)_2 \cdot 2\,N_2H_4$, farbloser Körper, der sich unter Wasseraufnahme leicht rosa färbt und beim geringsten Stoß, der geringsten Reibung oder beim Erhitzen auf 85—90° heftig explodiert. Daher sehr gefährlich (Salvadori[789]), Friederich, Vervoorst[1332])).

$Co(ClO_4)_2 \cdot x\,N_2H_4$, farbloser Körper, der sich an der Luft unter Wasseraufnahme rosa färbt. Sehr gefährlicher Stoff, der beim Reiben leicht explodiert und daher nicht analysiert werden konnte. Verpuffungstemperatur 215° C (Friederich, Vervoorst[1332])). Über die Verwendung als Initialzündsatz vgl. Friederich[1043]).

$5\,CoSO_3 \cdot 9\,N_2H_4 \cdot 6\,H_2O$, rötliches, voluminöses, kristallinisches Pulver, das gegen Lackmus neutral reagiert (Rây, Goswami[1482])).

$CoSO_3 \cdot 2\,N_2H_4 \cdot H_2O$, voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, der gegen Lackmus alkalisch reagiert. Das Wasser entweicht bei 110° nicht vollständig, bei 125° tritt Zersetzung ein (Rây, Goswami[1482])). Spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 26°: $\chi = 33{,}6 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])). Über die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Konstitution des Komplexes vgl. Bose[1496]).

$2\,CoSO_3 \cdot N_2H_4 \cdot 3\,H_2O$, braune Kristalle, die gegen Lackmus neutral reagieren und beim Kochen mit Wasser in geringem Maße unzersetzt in Lösung gehen. Bei 110° wird nur ein Teil des Wassers abgegeben (Rây, Goswami[1482])).

Literatur S. 508.

$CoSO_4 \cdot 3\,N_2H_4$ entsteht außer nach den oben angegebenen Verfahren[729]) beim Kochen der Lösung von $(N_2H_5)_2Co(SO_4)_2$ (vgl. S. 358) mit Ammoniak (Curtius, Schrader[427])). Das Salz enthält lufttrocken etwa $^1/_2$ Mol Wasser, das im Vakuumexsikkator abgegeben wird. Wasserfrei ist es ein lehmgelbes kristallinisches Pulver[427]). Spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 26°: $\chi = 35{,}9 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])).

$2\,Co(NO_2)_2 \cdot 3\,N_2H_4$, mattrotes Kristallpulver, das gegen Lackmus alkalisch reagiert, mit verdünnten Säuren N_2 und N_2O entwickelt und mit konz. Schwefel- oder Salpetersäure oder beim Erhitzen für sich unter Feuererscheinung explodiert (Rây, Goswami[1482])).

$Co(NO_3)_2 \cdot 3\,N_2H_4$, hellgelbes leichtes Pulver, welches beim Auftropfen von konzentrierter Schwefelsäure oder beim Erhitzen unter Lichterscheinung heftig explodiert (Franzen, v. Mayer[729])).

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 2\,N_2H_4$, spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 26°: $\chi = 33{,}2 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])). Über die Beziehungen der magnetischen Eigenschaften zur Konstitution vgl. Bose[1496]).

$CoC_2O_4 \cdot 2\,N_2H_4$, himbeerfarbenes, grobkristallines, aus mikroskopischen kurzen Säulen bestehendes Pulver. Heißes Wasser zersetzt unter Bildung von $CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, das der Hydrazinverbindung im Aussehen ähnelt. Das Hydrazin geht in Lösung. Beim Erhitzen entweichen CO_2 und Hydrazin, bzw. dessen Zersetzungsprodukte, und es hinterbleibt metallisches Kobalt (Franzen, v. Mayer [664, 729]), vgl. auch Tschugaeff[700])).

Verbindungen mit Hydroxylamin wurden von Feldt[428]) aus den Kobaltsalzen und Hydroxylamin in alkoholischer oder wäßriger Lösung hergestellt, und zwar: **$CoCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$**, rosafarbene Kristallnadeln, in einem verschlossenen Gefäß beständig; an der Luft und im Sonnenlicht tritt unter Abgabe von salpetriger Säure Dunkelfärbung ein. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung.

Leitet man durch eine Lösung von $CoCl_2$ und NH_2OH Sauerstoff, so scheidet sich ein braungrauer Körper ab, dem die Formel $CoOCl \cdot 2\,NH_2OH$ zugeschrieben wird, doch schwankt die Zusammensetzung je nach den Herstellungsbedingungen ziemlich bedeutend.

$CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2\,H_2O$, ähnelt dem Chlorid im Aussehen, in kaltem Wasser unlöslich, heißes Wasser löst; die Lösung oxydiert sich unter Abscheidung eines braunen Zersetzungsproduktes.

Verbindungen mit aliphatischen Monaminen

wurden von Ephraim und Linn[885]) meist durch Überleiten des gasförmigen Amins über das entwässerte Kobalthalogenid hergestellt. Die Anlagerung des Amins erfolgt unter den gleichen Erscheinungen wie die des Ammoniaks, das heißt, es tritt deutliche Erwärmung und Volumenvermehrung ein. Es braucht auch hier manchmal Zeit, bis die Reaktion eintritt, sie wird oft nur durch Gegenwart von etwas Feuchtigkeit ermöglicht, und bisweilen entziehen sich einzelne Partikel hartnäckig der Einwirkung.

Meist entstehen Hexamine als Produkte der Anlagerung, $CoCl_2$ und $CoBr_2$ liefern aber mit Äthylamin selbst in einer Eis-Kochsalzmischung nur Tetramine. Bis auf $CoJ_2 \cdot 6\,NH_2C_2H_5$, das rotbraun gefärbt ist, besitzen die Körper blaßrosa Farbe.

In der Originalarbeit von Ephraim und Linn sind die vollständigen Tensionskurven der Amine angegeben. Nachstehend sollen daraus nur die absoluten

Literatur S. 508.

Temperaturen T angeführt werden, bei denen der Zersetzungsdruck eine Atmosphäre erreicht, sowie die für diese Temperaturen nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten Dissoziationswärmen Q für 1 Mol Amin:

Tabelle 178
Zersetzungstemperaturen und Dissoziationswärmen von Kobaltamminen

	T	Q		T	Q
$CoCl_2 \cdot 6NH_2CH_3$	376	13,42	$CoCl_2 \cdot 4NH_2C_2H_5$	310	10,85
$CoBr_2 \cdot 6NH_2CH_3$	403	14,47	$CoBr_2 \cdot 4NH_2C_2H_5$	340	12,21
$CoJ_2 \cdot 6NH_2CH_3$	431	15,58	$CoJ_2 \cdot 4NH_2C_2H_5$	359	12,75
$CoJ_2 \cdot 6NH_2C_2H_5$	264	10,93			

Die vorstehenden Zahlen lassen einen Parallelismus zwischen dem kritischen Druck des Amins und der Affinität vermuten; ein gewisser Parallelismus besteht auch zwischen Affinität und Molekularvolumen des Amins, hier aber umgekehrt, das heißt, je kleiner das Molekularvolumen ist, desto größer die Affinität. Ein Vergleich mit den Amminen anderer Metallhalogenide zeigt, daß hier ähnliche Beziehungen zwischen der Affinität einerseits und den Eigenschaften des zentralen Metallatoms und des Anions bestehen, wie bei den Ammoniakaten (vgl. S. 404).

$CoJ_2(NH_2CH_3)_6$ besitzt nach röntgenographischen Untersuchungen von Bödtker-Naess, Hassel[1961]) fluoritähnliche Struktur. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 12,05 Å.

Verbindungen mit Äthylendiamin (Bildungswärmen vgl. S. 406)

Die Verbindungen der Kobalthalogenide mit Äthylendiamin(en) werden aus den absolut alkoholischen Lösungen der Komponenten erhalten, wobei je nach dem Mengenverhältnis der Bestandteile verschiedene Produkte entstehen. Die Verbindungen von Kobaltsulfat, -chromat usw. fallen aus den wäßrigen Lösungen aus. Die Stoffe sind in feuchtem Zustande meist leicht oxydabel, weshalb bei der Herstellung für Ausschluß von Luftsauerstoff gesorgt werden muß.

$CoCl_2 \cdot 3$ en, gelbe, gut ausgebildete Nadeln, die zunächst 1—1,5 Mole Wasser enthalten, das sie im Vakuum über P_2O_5 bei 140° abgeben. Die wasserfreie Substanz ist gelbbraun und mikrokristallin (Hieber, Mühlbauer[1637])). Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum vgl. S. 220.

$CoCl_2 \cdot$ en, grünes, sehr hygroskopisches Pulver, immer durch basisches Salz verunreinigt (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$CoBr_2 \cdot 3$ en, blaß rötlichgelbe, wohlausgebildete Nadeln, zunächst wasserhaltig, werden bei 140° im Vakuum wasserfrei und färben sich dabei etwas dunkler (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$CoBr_2 \cdot 1{,}5$ en, blaßgrünes, sehr wasserempfindliches Pulver (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$CoJ_2 \cdot 3$ en, gelbe Nadeln, nach dem Trocknen im Vakuum bei 140° wasserfrei (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$CoJ_2 \cdot CdJ_2 \cdot 3$ en; $CoJ_2 \cdot BiJ_3 \cdot 3$ en (Spacu, Suciu[1715])).

$Co(SeCN)_2 \cdot KSeCN \cdot 3$ en, (Spacu, Macarovici[1716])).

$Co(OH)_2 \cdot 3$ en $\cdot 8\ H_2O$?, ist vielleicht in der hell rosenroten Lösung enthalten, die beim Schütteln von $Co(OH)_2$ mit en entsteht. Die Lösung besitzt die Fähigkeit, Seide zu lösen. Die Herstellung des Körpers im festen Zustande gelang nicht, dagegen ließ sich die analoge Nickelverbindung isolieren (Traube, Loewe[903])).

Literatur S. 508.

$CoSO_4 \cdot 3$ en, gelblich fleischfarbener Körper, sehr leicht oxydabel, in Wasser sehr wenig löslich (Werner, Spruck[516]).

$CoCrO_4 \cdot 2$ en, lange, gelbe Nadeln (Paravano, Pasta[701]).

Verbindungen mit Hexamethylentetramin (Urotropin)

Die Verbindungen kristallisieren meist ohne weiteres aus den konzentrierten wäßrigen Lösungen der Komponenten, da sie in Wasser schwerer löslich sind als die entsprechenden Salzhydrate. Durch Wasser werden sie nicht zersetzt und lassen sich daraus vielfach umkristallisieren. Die Hexamethylentetramin-Verbindungen sind vielfach hydratisiert, und zwar ist der Gehalt an Kristallwasser oft höher als der der zugehörigen Kobaltsalzhydrate. Das Hexamethylentetramin erhöht also den Hydratationsgrad des Kobaltsalzes, ganz im Gegensatz zu Ammoniak, Pyridin usw., die bei der Bildung der Verbindung das Wasser in den Salzhydraten ersetzen. Barbieri und Calzolari[823]) nehmen deshalb für die Hexamethylentetraminverbindungen eine von den übrigen Amminen abweichende Konstitution an. Während sonst die Basenmoleküle mit dem zentralen Kobaltatom unter Bildung eines komplexen Kations koordinativ verbunden sind, wird in den Hexamethylentetraminverbindungen das normale hydratisierte Kobaltkation angenommen. Die Basenmoleküle sollen hier in der äußeren Sphäre des Moleküls, vielleicht zusammen mit einem Teil des Wassers gebunden sein. Mit dieser Ansicht steht in Einklang, daß die Hexamethylentetraminverbindungen dieselbe Farbe besitzen wie die hydratisierten Kobaltsalze, daß die Leitfähigkeit einer Kobaltnitratlösung durch zugesetztes Hexamethylentetramin nicht geändert wird (vgl. S. 428) usw. Außer den hydratisierten Verbindungen hat man in einigen Fällen auch Anhydride der Hexamethylentetraminverbindungen aus den absolut alkoholischen Lösungen der Komponenten gewonnen ($CoCl_2 \cdot C_6H_{12}N_4$, $CoBr_2 \cdot C_6H_{12}N_4$). Über die Konstitution dieser Verbindungen ist nichts bekannt.

Nachstehend sind die wichtigsten Hexamethylentetraminverbindungen zusammengestellt. Zur Abkürzung der Schreibweise ist die Gruppe $C_6H_{12}N_4$ in den Formeln mit „Urtp" bezeichnet.

$CoCl_2(CoBr_2, CoJ_2) \cdot 2$ Urtp $\cdot 10\ H_2O$, violettrote (bei dem Jodid rosafarbene) Kristalle, isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Halogenide von Ni und Mn. Die $CoCl_2$-Verbindung wird im Vakuum unter Dunkelfärbung wasserfrei (Barbieri, Calzolari[797]).

$CoCl_2(CoBr_2) \cdot$ Urtp, blaue, luftbeständige Kristalle, in Wasser mit rosa Farbe löslich. Das Bromid ist dunkler gefärbt als das Chlorid (Scagliarini, Tartarini[1333]).

$CoCl_2(CoBr_2, CoJ_2) \cdot 2\ HgCl_2(HgBr_2, HgJ_2) \cdot 2$ Urtp $\cdot 10\ H_2O$, rosafarbene (beim Jodid rote) prismatische Kristalle (Calzolari, Tagliavini[950]).

$CoBr_2 \cdot SnBr_4 \cdot 6$ Urtp $\cdot 4\ H_2O$, hellrosaviolette Nadeln, wasserfrei rotviolette Nadeln (Spacu, Dick[1441]).

$Co(SCN)_2 \cdot 2$ Urtp $\cdot 4\ H_2O$, glänzende, rosa gefärbte Schuppen, die beim Umkristallisieren aus Wasser in die Verbindung

$Co(SCN)_2 \cdot$ Urtp $\cdot 4\ H_2O$ übergehen. Dunkelrote, tafelförmige trikline Kristalle, isomorph mit den entsprechenden Verbindungen von Ni und Fe. $a:b:c = 1{,}4232:1:1{,}6034$, $\alpha = 128^0 23'$, $\beta = 31^0 6'$, $\gamma = 123^0 33'$ (Barbieri, Calzolari[824]).

$Co(SCN)_2 \cdot$ Urtp $\cdot 5\ H_2O$, rosa Kristallpulver, in kaltem Wasser und in warmem Alkohol mit blauer Farbe, in warmem Aceton mit blaugrüner Farbe löslich (Ripan, Dima[1602]).

Literatur S. 508.

Von Ripan und Dima[1602, 1717, 1979]) wurde ferner eine Verbindung von Kobaltorhodanid hergestellt, die außer Hexamethylentetramin auch Pyridin enthält, überdies wurden Verbindungen dieser Komponenten mit $Hg(SCN)_2$, $Fe(SCN)_2$ oder $Ni(SCN)_2$ gewonnen.

$Co(SeCN)_2 \cdot Urtp \cdot 4\,H_2O$, rosa gefärbte Kristalle, in Wasser und Pyridin löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (Spacu, Ripan[1497])).

$Co(CNO)_2 \cdot Urtp \cdot 2\,H_2O$, rosa gefärbtes kristallinisches Pulver, löslich in heißem Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ripan[1498])).

Hexamethylentetraminverbindungen, die außer Kobaltocyanat auch die Cyanate von Kupfer, Nickel oder Cadmium enthalten, sind bei Ripan[1603]) beschrieben.

$Co(ClO_3)_2 \cdot 2\,Urtp \cdot 10\,H_2O$, intensiv rote trikline Kristalle, sehr ähnlich und isomorph mit der analog zusammengesetzten Verbindung von $Co(NO_3)_2$ (siehe unten). $a:b:c = 1{,}01922:1:0{,}96356$, $\alpha = 60^0 33' 34''$, $\beta = 75^0 38' 17''$, $\gamma = 70^0 0' 52''$ (Rea[986])).

$Co(ClO_4)_2 \cdot 2\,Urtp \cdot 8\,H_2O$, rosa gefärbte Kristalle, die mit den entsprechenden Verbindungen von Ni, Mn, Mg Mischkristalle bilden (Barbieri, Calzolari[824])

$CoS_2O_3 \cdot Urtp \cdot 8\,H_2O$, rosafarbene, luftbeständige Kristalle (Calzolari[881])).

$CoS_2O_6 \cdot 2\,Urtp \cdot 6\,H_2O$, rosenrote, durchsichtige reguläre Kristalle, die mit den entsprechenden Verbindungen von Ni und Mn Mischkristalle bilden (Calzolari[881])).

$CoS_4O_6 \cdot 2\,Urtp \cdot 8\,H_2O$, rosafarbige Prismen, die mit den entsprechenden Verbindungen von Ni und Mn Mischkristalle bilden (Calzolari[951])).

$CoSO_4 \cdot Urtp \cdot 9\,H_2O$, rosenrote, durchsichtige Kristalle, mit der entsprechenden Mg-Verbindung Mischkristalle bildend (Calzolari[881])).

$CoS_2O_8 \cdot 2\,Urtp \cdot 8\,H_2O$, rosa gefärbte kristallinische Schuppen, isomorph mit den entsprechenden Verbindungen von Ni, Mn, Mg (Barbieri, Calzolari[823])).

$Co(NO_2)_2 \cdot 2\,Urtp \cdot 10\,H_2O$, konnte nur in Form von Mischkristallen mit den entsprechenden Verbindungen von $Mn(NO_2)_2$ oder $Mg(NO_2)_2$ erhalten werden. Die Reindarstellung mißlang wegen der großen Löslichkeit der Verbindung. An der Luft oxydiert sich der Körper allmählich unter Gelbfärbung (Scagliarini[853])).

$Co(NO_3)_2 \cdot 2\,Urtp \cdot 10\,H_2O$ (nach Vanino, Schinner[926]) nur $9\,H_2O$ enthaltend), rosa gefärbte Schuppen (Barbieri, Calzolari[824])), rote, säulenförmige Mikrokristalle (Vanino, Schinner[926])), intensiv rote Kristalle, triklin-holoedrisch, vollkommen spaltbar nach (100); $a:b:c = 1{,}0136:1:0{,}95901$, $\alpha = 60^0 29' 36''$, $\beta = 75^0 32' 58''$, $\gamma = 77^0 57' 42''$; isomorph mit der entsprechenden Verbindung von $Co(ClO_3)_2$ (Rea[986])), sowie mit den Verbindungen von Ni-, Mn- und $Mg(NO_3)_2$ (Barbieri, Calzolari[824]), Rea[986])).

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol, Äther und Aceton unlöslich, siedende verdünnte Säuren zersetzen unter Entwicklung von Formaldehyd (Vanino, Schinner[926])).

Die Leitfähigkeit der Kobaltnitratlösung wird durch den Zusatz von Hexamethylentetramin auch in großem Überschuß gar nicht geändert. Daraus schließt Rossi[887]), daß das Hexamethylentetramin in der Lösung nicht als Bestandteil eines Komplexions vorhanden ist (vgl. S. 427, sowie die abweichenden Verhältnisse bei Pyridin S. 439).

$CoCr_2O_7 \cdot 2$ Urtp $\cdot 7 H_2O$, rotbraune Schuppen, das Chromat wird am Licht rasch, im Dunkeln langsamer reduziert (Barbieri, Lanzoni[825]).

Hexamethylenverbindungen der **Kobaltomolybdate** sind in größerer Zahl von di Capua[1252]) hergestellt worden. Es sind rosa bis tief rot gefärbte, in Wasser lösliche Kristalle.

$Co(BF_4)_2 \cdot 2$ Urtp $\cdot 8 H_2O$, blaß rosafarbene Kristallnadeln, stark doppelbrechend, isomorph mit den entsprechenden Verbindungen von Ni und Mn, sowie mit den analog zusammengesetzten Perchloraten und Permanganaten. In Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Niederschlages und Verflüchtigung von Formaldehyd (Wilke-Dörfurt, Balz[1401])).

$3 CoB_4O_7 \cdot$ Urtp $\cdot 2 H_2O$, rosaroter gelatinöser Niederschlag, nach dem Trocknen hart, zerreiblich, in Wasser unlöslich. Bemerkenswert ist die Verbindung deshalb, weil hier das Tetraborat durch die organische Base fixiert ist, während aus rein wäßriger Lösung aus Kobaltosalz und Natriumtetraborat (Borax) amorphe Niederschläge abweichender Zusammensetzung entstehen (vgl. S. 401) (Rossi[888])).

Verbindungen mit Anilin, Toluidin, Xylidin

Salze dieser Reihe wurden zuerst von Lippmann und Vortmann[240]) aus den alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid und der organischen Base hergestellt. Mit Anilin kristallisiert zunächst ein blaßrot gefärbtes Alkoholat, $CoCl_2 \cdot 2 C_6H_5NH_2 \cdot 2 C_2H_5OH$, das den Alkohol bei 100° verliert und in blaue Kristallnadeln der Verbindung $CoCl_2 \cdot 2 C_6H_5NH_2$ übergeht. Wie Hieber und Mühlbauer[1637]) zeigten, liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen von $CoBr_2$ und CoJ_2 mit Anilin ähnlich, nur ist das Alkoholat bei $CoBr_2$ weniger beständig, bei CoJ_2 kaum zu erhalten. In anderen Fällen entstehen unmittelbar die alkoholfreien Verbindungen.

Die Anilinverbindungen des Kobaltrhodanides und der Kobaltsalze der Sauerstoffsäuren werden nicht aus den alkoholischen, sondern aus den wäßrigen Lösungen der Komponenten hergestellt.

Folgende Salze sind bekannt:

$CoCl_2 \cdot 2$ Base (Base = Anilin, p-Toluidin oder Xylidin), blaue Nadeln, die durch Wasser in $CoCl_2$ und die Base zerlegt werden (Lippmann, Vortmann[240]), Leeds[267]), Percival, Wardlaw[1604])).

Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum der Verbindung $CoCl_2 \cdot 2$ An vgl. S. 220.

Verbindungen von $CoCl_2$ mit Methyl- und Butylanilin bei Reilly[1020]), mit $HgCl_2$ und Anilin bei Spacu, Caton[1253]).

$CoBr_2 \cdot 2$ An (An = Anilin), kornblumenblaue, seidenglänzende Nadeln oder Rechtecke; **$CoJ_2 \cdot 2$ An**, tief grünblaue, seidenglänzende, langgestreckte Rechtecke (Hieber, Mühlbauer[1637])).

$Co(CNS)_2 \cdot 2$ An, dunkelviolettrote Kristalle, die bei 251° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen, sich in Wasser mit hellrosa Farbe, in Alkohol und heißem Anilin mit blauer Farbe lösen (Sand[603]), Grossmann, Hünseler[626])).

$Co(SeCN)_2 \cdot 2$ An, braungrünliche Kristalle, in Alkohol und Aceton löslich (Spacu, Macarovici[1716])).

$Co(HSO_3)_2 \cdot 2$ An, aus wäßrigen Lösungen von $CoSO_4$, $NaHSO_3$ und Anilin, rosa gefärbte hexagonale Lamellen, in Wasser und anderen indifferenten Lösungs-

mitteln schwer löslich. Eine analoge Verbindung mit neutralem Sulfit existiert nicht (Denigès[377])).

$CoSO_4 \cdot 4$ An, durch Eingießen von Anilin in heiße konzentrierte $CoSO_4$-Lösung als rosenrotes, in Wasser schwer lösliches Kristallpulver zu erhalten (Tombeck[500])).

$CoCr_2O_7 \cdot 4$ An, rotes Pulver, das durch Wasser zersetzt wird (Parravano, Pasta[701])).

$Co(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2$ An (Acetylacetonat), braune Nadeln, die bei 108° schmelzen (Biltz, Clinch[623])).

Verbindungen mit **Benzylamin** bei Spacu und Mitarbeitern[1119, 1160, 1492]).

Verbindungen mit Benzidin und Tolidin

wurden von Spacu und Mitarbeitern[1206, 1430, 1605, 1606, 1793, 1981]) aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten hergestellt. Die Verbindungen sind teils wasserfrei, teils enthalten sie Konstitutionswasser. In organischen Lösungsmitteln sind sie wenig oder gar nicht löslich, durch Wasser werden sie zum Teil schon in der Kälte, immer aber in der Wärme unter Abspaltung der Base zersetzt.

Folgende Verbindungen sind bekannt (Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$ = Bzd, Tolidin, $C_{14}H_{16}N_2$ = Tld): $CoCl_2 \cdot$ Bzd, ultramarinblaue Kristalle[1206]); $CoCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 2$ Bzd, blauer kristallinischer Niederschlag[1606]); $CoBr_2 \cdot 3$ Bzd $\cdot 4\ H_2O$, rosa kristallinischer Niederschlag[1430]); $CoBr_2$-Verbindungen mit $SnBr_4$ und Benzidin (evtl. außerdem mit Pyridin oder Aceton) vgl.[1605]); $Co(SCN)_2 \cdot$ Bzd, dunkelbraun; $Co(SCN)_2 \cdot 2$ Bzd $\cdot 2\ H_2O$, rosa, kristallinisch; $Co(SCN)_2 \cdot 2$ Bzd $\cdot 4\ H_2O$ rosa[1430]); $Co(NO_3)_2 \cdot$ Bzd, pfirsichblütrote Kristalle[1206]); $Co(SeCN)_2 \cdot 3$ Bzd[1793]).

$CoCl_2(CoBr_2) \cdot$ Tld $\cdot H_2O$, dunkelgrüne Pulver, luft- und lichtbeständig[1606]), $Co(SCN)_2 \cdot$ Tld[1981]), $Co(SeCN)_2 \cdot$ Tld, $Co(SeCN)_2 \cdot$ Tld $\cdot 4$ Pyr[1793]).

Verbindungen mit Phenylhydrazin werden aus den wäßrigen, alkoholischen, zum Teil auch aus den ätherischen Lösungen der Komponenten dargestellt. Die Verbindungen sind meist beständig und werden zum Unterschied von vielen anderen Kobaltoamminen durch Wasser selbst in der Hitze nicht zerlegt. Soweit sie sich in Wasser genügend lösen, sind sie aus der wäßrigen Lösung umkristallisierbar.

Nachstehend eine Übersicht der bekannten Salze (Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2H_3$ = Phen):

$CoCl_2 \cdot 4$ Phen, rosafarbenes Kristallpulver, in Wasser und Alkohol wenig, in Äther und $CHCl_3$ unlöslich (Moitessier[477])).

$CoCl_2 \cdot 2$ Phen, blaß rosa Nädelchen, aus Wasser kristallisierbar (Ville, Moitessier[478])).

$CoBr_2 \cdot 5$ Phen?, orthorhombische Prismen, $CoBr_2 \cdot 2$ Phen feine Nadeln (Moitessier[477])).

$Co(CNS)_2 \cdot 6$ Phen, rosa Nädelchen, die schnell schmutziggrün werden (Sand[603]), Grossmann, Hünseler[626])); $Co(CNS)_2 \cdot 4$ Phen, hellrosa (Grossmann, Hünseler[626])).

$Co(SeCN)_2 \cdot 6$ Phen, rötlichbraune Kristalle, die sich in trockenem Zustand an der Luft unter Aufglühen oxydieren (Spacu, Macarovici[1889])).

$CoSO_4 \cdot 4$ Phen, aus Wasser kristallisiert rote kurze Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Moitessier[477])), $CoSO_4 \cdot 2$ Phen, hellrotes Kristallpulver, 1 Teil löst sich in 270 Teilen Wasser von 17° (Schjerning[412])).

Literatur S. 508.

$Co(NO_3)_2 \cdot 2$ Phen, sternförmig angeordnete Kristallnadeln, in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in warmem Wasser leichter löslich (Moitessier[476]).

$Co(HCOO)_2 \cdot 2$ Phen, blaßrosa, an der Luft rasch schmutzig rot werdend, in heißem Wasser leicht unzersetzt löslich, in Alkohol und Äther wenig löslich. Bei 120° wird die Base größtenteils abgegeben (Grossmann, Jäger[854]).

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4$ Phen, rosafarbiges Pulver, das stark raucht und schnell schmutzig gelbrosa wird. In Wasser selbst beim Kochen wenig oder gar nicht löslich, Äther entzieht die Base (Grossmann, Jäger[854]).

$Co(CH_2Cl \cdot COO)_2 \cdot 3$ Phen, $Co(CCl_3COO)_2 \cdot 6$ Phen, rosafarben, an der Luft braun werdend, in Wasser beim Erwärmen löslich. Auch Alkohol und Äther lösen die letzte Verbindung ziemlich leicht (Grossmann, Jäger[854]).

Verbindungen mit o-Phenylendiamin wurden hauptsächlich von Hieber und Mitarbeitern untersucht (vgl. auch S. 406). Zur Darstellung werden die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der Komponenten unter Ausschluß von Luftsauerstoff gemischt. Die Verbindungen besitzen gutes Kristallisationsvermögen und sind immer wasserfrei. Zur Feststellung der Konstitution ließen Hieber und Mitarbeiter[1334, 1607, 1608, 1778] auf die Komplexe Ammoniak einwirken. Es zeigte sich, daß je 1 Mol o-Phenylendiamin durch 1 Mol NH_3 verdrängt wird; das o-Phenylendiamin ist in den Verbindungen also koordinativ einwertig (einzählig). Zu demselben Ergebnis führen die Werte für die Bildungswärmen der Verbindungen mit Ausnahme der Verbindung $CoCl_2 \cdot 1$ o-phen (vgl. S. 406).

Die bisher bekannten Verbindungen sind nachstehend angeführt (o-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$ = o-phen):

$CoCl_2 \cdot 1$ o-phen, blaugrüne mikroskopische Sechsecke, im alkoholfeuchten Zustande sauerstoffempfindlich; Wasser zersetzt rasch[1608, 1637].

$CoCl_2 \cdot 4$ o-phen, violettrote Blättchen, in Wasser leicht löslich[1607, 1608].

$CoCl_2 \cdot 6$ o-phen, braunrote, lamellenartig angeordnete Blättchen, aus Wasser umkristallisierbar[1607, 1608].

Über die K-Röntgenabsorptionsspektren der vorstehenden Verbindungen vgl. S. 220.

$CoBr_4 \cdot 4$ o-phen, $CoJ_2 \cdot 4$ o-phen federförmig angeordnete Nadeln, in Wasser löslich[1607, 1608].

$CoSO_4 \cdot 2$ o-phen, braunrote, zerrissene Blättchen, in Wasser löslich[1607, 1608].

Tab. 179 enthält die Dichten und Molekularvolumina der Verbindungen, sowie die Werte für das Volumen des o-Phenylendiamins in den Verbindungen:

Tabelle 179

	Dichte $D^{25}/_{4^0}$	Mol.-Vol. (25°)	o-phen-Volumen		Dichte $D^{25}/_{4^0}$	Mol.-Vol. (25°)	o-phen-Volumen
$CoCl_2 \cdot 1$ o-phen	1,6136	147,48	108,8	$CoSO_4 \cdot 2$ o-phen	1,6610	223,4	91,28
$CoCl_2 \cdot 4$ o-phen	1,4326	392,4	88,46			Mol.-Vol.	
$CoCl_2 \cdot 6$ o-phen	1,3591	572,6	89,01		$D^{-78}/_{4^0}$	(—78°)	
$CoBr_2 \cdot 4$ o-phen	1,5637	416,4	92,8	$CoCl_2 \cdot 4$ o-phen	1,5305	367,7	82,28
$CoJ_2 \cdot 4$ o-phen	1,6936	439,9	95,9	$CoCl_2 \cdot 6$ o-phen	1,3685	568,8	88,36

Die vorstehenden Zahlen zeigen, daß das Volumen des o-Phenylendiamins in diesen Stoffen sehr von der Art der Verbindung abhängt und daß außerdem die Temperatur einen bedeutenden Einfluß ausübt. Das Nullpunktsvolumen

des o-Phenylendiamins ist auf rund 80 anzusetzen. Alle untersuchten Verbindungen entstehen also unter Dilatation. Diese ist am stärksten bei der Bildung der Verbindung $CoCl_2 \cdot 1$ o-phen, die auch die größte Bildungswärme aufweist (vgl. S. 406). Innerhalb der Verbindungen mit dem gleichen o-phen-Gehalt nimmt die Dilatation in der Reihe Chlorid-Bromid-Jodid zu[1607, 1778].

Verbindungen mit p-Phenylendiamin (p-phen) wurden von Hieber und Ries[1609]) aus den absolut alkoholischen Lösungen der Komponenten gewonnen, und zwar wurden dargestellt: $CoCl_2 \cdot 1$ p-phen, blaues, amorphes Pulver, das durch Spuren Wasser zersetzt wird, $CoCl_2 \cdot 3$ p-phen, blaugrün.

Das p-Phenylendiamin scheint im Gegensatz zu dem o-Phenylendiamin zwei Koordinationsstellen zu besetzen, die Verbindungen sind wahrscheinlich dimolekular.

Verbindungen mit Aldoximen (Monoximen) wurden von Hieber und Leutert[1429]) aus den alkoholischen Lösungen der wasserfreien Komponenten oder durch Zufügen des Kobaltsalzes zur Chloroformlösung des Oxims hergestellt. Die Verbindungen enthalten immer 4 Mole Aldoxim auf 1 Mol CoX_2. Von den stereoisomeren Aldoximen reagieren die β-Formen sofort, die α-Formen viel langsamer, sie geben aber schließlich ebenfalls β-Verbindungen infolge allmählicher Umlagerung des Oxims.

Die Verbindungen sind in indifferenten Lösungsmitteln wie $CHCl_3$ oder C_6H_6 löslich. Sie besitzen wahrscheinlich Nichtelektrolytstruktur $\left[X_2Co\begin{pmatrix}\cdots N:CH.R \\ | \\ OH\end{pmatrix}_4\right]$.
Bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Äthylenbromid ergeben sich Werte, die viel kleiner sind als der Formel $CoX_2 \cdot 4$ Aldoxim entspricht. In der Lösung findet also wahrscheinlich Dissoziation statt.

Hergestellt sind Verbindungen zwischen $CoCl_2$ oder $CoBr_2$ einerseits und Acetaldoxim, Isobutyraldoxim, β-Benzaldoxim, β-Zimtaldoxim andererseits. Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum der Verbindung $CoCl_2 \cdot 4$ Acetaldoxim vgl. S. 220.

Verbindungen mit Ketoximen haben Hieber und Leutert[1431]) untersucht. Es zeigte sich, daß nur die aliphatischen Ketoxime mit Kobaltsalzen Verbindungen liefern; die Anlagerungsfähigkeit nimmt für das gleiche Oxim von $CoCl_2$ über $CoBr_2$ zu CoJ_2 zu, so zwar, daß nur bei CoJ_2 die Reindarstellung der Verbindungen gelang. In CoJ_2 kann das Jod durch den Oximrest mehr oder weniger weitgehend verdrängt werden. So bildet CoJ_2 mit Acetoxim in Acetonlösung eine normale Anlagerungsverbindung $CoJ_2 \cdot 2\,(CH_3)_2C\!:NOH + \frac{1}{2}\,(CH_3)_2CO$, dunkelgrüne Prismen, die durch Wasser sofort zersetzt werden, in alkoholischer Lösung entsteht dagegen $Co(J(CH_3)_2C\!:\!NO)_2$, kleine dunkelblaue Kristalle, die an feuchter Luft zerfallen. Das Verhältnis zwischen Jod und Oximrest in der Verbindung wechselt je nach den Herstellungsbedingungen.

$CoCl_2$, in $CHCl_3$, Äther oder Äthylenbromid suspendiert, gibt auf Zusatz einer Spur Ketoxim eine kornblumenblaue Lösung. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie zum Kobaltnachweis dienen kann.

Verbindungen mit Dimethylglyoxim

Kobaltchlorid vermag zwei Moleküle Dimethylglyoxim (DH_2) zu der Verbindung $CoCl_2 \cdot 2\,DH_2$ anzulagern. Die Verbindung existiert ebenso wie die entsprechenden Verbindungen mit Ammoniak (S. 410) oder Pyridin (S. 434) in

zwei isomeren Formen, nämlich einer grünen, die man aus der nicht ganz wasserfreien alkoholischen oder acetonischen Lösung der Komponenten erhält (Feigl, Rubinstein[1149])) und in einer roten Form, die aus der vollständig wasserfreien acetonischen Lösung ausfällt. Diese ist in reinem Zustande an trockener Luft beständig, in unreinem Zustande geht sie leicht in die grüne Verbindung über (Thilo, Heilborn[1779])).

Von Kobaltbromid ist bisher nur die grüne Form $CoBr_2 \cdot 2\,DH_2$ bekannt. In Wasser sind $CoCl_2 \cdot 2\,DH_2$ und $CoBr_2 \cdot 2\,DH_2$ mit gelbbrauner Farbe löslich, aus der Lösung konnte die basische Verbindung $CoBr(OH) \cdot 2\,DH_2$ in braungelben Kristallen isoliert werden (Feigl, Rubinstein[1149])).

Ferner wurden folgende Derivate der genannten Verbindungen dargestellt: $CoCl_2 \cdot 2\,DH_2 \cdot 2\,NH_3$ (Feigl, Rubinstein[1149])), $CoCl_2 \cdot 2\,DH_2 \cdot 2\,H_2O$, $CoCl_2 \cdot DH \cdot DH_2$ (Dubský, Brychta[1610])), $2\,CoBr(OH) \cdot 4\,DH_2 \cdot en \cdot 2\,H_2O$, $CoBr(OH) \cdot 2\,DH_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ (Thilo, Heilborn[1779])).

Verbindungen mit dem O-Monomethyläther des Diacetyldioxims vgl. Thilo, Friedrich[1629]).

Verbindungen mit Pyridin

Pyridin bildet ebenso wie Ammoniak zahlreiche Ammine mit den Kobaltsalzen. Die Pyridinverbindungen besitzen sehr wahrscheinlich eine den Ammoniakaten analoge Konstitution (vgl. S. 407).

In Wasser lösen sich die Pyridinverbindungen vielfach leicht auf. Die Untersuchungen der Leitfähigkeit dieser Lösungen deuten aber darauf hin, daß die Pyridinkomplexe beim Auflösungsvorgang in das einfache hydratisierte Kobaltoion und in Pyridin zerfallen.

Kobaltofluorid-Pyridin, $CoF_2 \cdot 4\,Pyr \cdot 3\,H_2O$, aus $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ und Pyridin auf dem Wasserbade. Rote Kristalle, die sich an der Luft unter Pyridinabgabe zersetzen, aber in Pyridinatmosphäre beständig sind. In absolutem Alkohol lösen sie sich mit roter Farbe, aus der Lösung scheidet sich beim Eindampfen $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$ ab (Costachescu[815])).

Kobaltochlorid-Pyridine

Über die Lösungen von $CoCl_2$ in Pyridin vgl. S. 249ff.

In dem System $CoCl_2$-Pyridin sind die Verbindungen mit 6, 4 und 2 Molen Pyridin sichergestellt. Die außerdem in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit 3 Molen Pyridin (Reitzenstein[492])) und mit 1 Mol Pyridin (Reitzenstein [429, 461]), Hantzsch[1347])) dürften Gemenge sein, die zufällig auf die angegebenen Formeln stimmen (vgl. Hieber, Mühlbauer[1637]), sowie S. 435).

$CoCl_2 \cdot 6\,Pyr$, sehr kleine rosarote Kristalle, die an der Luft sehr schnell Pyridin verlieren (Pearce, Moore[889])). Über die Beständigkeitsverhältnisse im System $CoCl_2$-Pyridin vgl. S. 435.

$CoCl_2 \cdot 4\,Pyr$ kristallisiert aus den gesättigten Lösungen von wasserfreiem Kobaltchlorid in Pyridin zwischen 15 und 70° (vgl. S. 435, sowie Lang[323]), Reitzenstein[429])). Das Salz scheidet sich weiter aus der wäßrigen Kobaltchloridlösung auf Zusatz von Pyridin aus (Reitzenstein[461])), ferner bildet es sich aus $CoCl_2$ oder $CoCl_2 \cdot 2\,Pyr$ beim Stehen in Pyridinatmosphäre (Biltz, Fetkenheuer[923]), Hantzsch, Schlegel[1347])). Weitere Herstellungsmethoden bei Reitzenstein[492]), Weinland u. Mitarbb.[1409]).

Das Salz läßt sich aus Pyridin umkristallisieren. Aus verdünntem Alkohol

scheidet sich zunächst ein blaues Produkt ab, das rasch rötlich wird. Der blaue Körper ist vielleicht $CoCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N \cdot 2\,C_2H_5OH$ (Reitzenstein[492])).

Bildungswärme vgl. S. 406.

Das Salz bildet rote monokline Prismen (Lang[323])), rosenrote Nadeln (Walter[1780])), die an der Luft unter raschem Pyridinverlust erst blau, dann weißlich werden, die aber in Pyridinatmosphäre beständig sind (Lang[323])). Beim Erwärmen färbt es sich zwischen 70° und 80° blau, schmilzt nach Reitzenstein[461]) bei 125° teilweise, bei 187—195° vollständig, nach Walter[1780]) bereits bei 124° vollständig. Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum vgl. S. 220.

In Wasser ist die Verbindung mit roter Farbe leicht löslich, die Lösung besitzt praktisch dieselbe Leitfähigkeit wie eine gleich konzentrierte, rein wäßrige Lösung von Kobaltchlorid, in der Lösung sind also sehr wahrscheinlich keine Kobaltpyridinkomplexe vorhanden (Reitzenstein[461, 492])).

$CoCl_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ existiert in zwei stereoisomeren Modifikationen, nämlich in der stabilen violetten α-Form und der weniger stabilen blauen β-Form. Die beiden Formen wurden schon von Reitzenstein[429]) auf Grund der Wernerschen Theorie vorausgesehen, doch hat erst Hantzsch[1347]) die β-Form rein hergestellt. Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum der Verbindungen vgl. S. 220. Die beiden Verbindungen stehen zu einander im Verhältnis der cis-trans-Isomerie, und zwar ist die stabile violette Verbindung die cis-, die labile blaue dagegen die trans-Form (Stelling[1883]), vgl. auch S. 408).

Die **α-Form** wird nach Reitzenstein[429]) hergestellt, indem man festes $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ mit der berechneten Menge Pyridin und etwas Alkohol aufkocht, filtriert und das Filtrat abkühlen läßt. Das Salz kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Nach Hantzsch[1347]) geht $CoCl_2 \cdot 4$ Pyr beim Aufbewahren über Schwefelsäure in ein Gemisch der beiden Formen des Dipyridinsalzes über, doch wandelt sich die β-Form allmählich in die α-Form um, so daß der Rückstand schließlich nur aus der α-Form besteht. Über den Existenzbereich im System $CoCl_2$-Pyridin vgl. S. 435.

Fig. 132. System $CoCl_2$—C_5H_5N nach Pearce, Moore[889]).

Bildungswärme vgl. S. 406.

Blauviolette Nadeln, die im Exsiccator über Schwefelsäure beständig sind. An der Luft geben sie allmählich Pyridin ab und nehmen Wasser auf, wobei sie sich zunächst dunkelblau, dann rot färben (Reitzenstein[429])). Sie schmelzen nach Reitzenstein[429]) bei 192°, nach Pearce und Moore[889]) bei 195—200° (vgl. auch Walter[1780])).

In Wasser ist die Verbindung zu einer zunächst blauen, beim Verdünnen rot werdenden Flüssigkeit löslich. Die verdünnte Lösung besitzt dieselbe Leitfähigkeit wie eine wäßrige Kobaltchloridlösung, sie enthält daher keine Komplexionen. Mit gewissen Reagenzien, nämlich mit Ferro- und Ferricyankalium gibt sie allerdings Reaktionen, die von denen rein wäßriger Kobaltchloridlösungen etwas abweichen, aber auch daraus darf wohl kein Schluß auf das Vorhandensein von Komplexionen gezogen werden (Reitzenstein[429, 461, 492])).

Die **β-Form** entsteht nach Hantzsch[1347]) aus der α-Form, wenn man diese mit Chloroform oder besser mit Bromoform übergießt, zum Sieden erhitzt und die

Literatur S. 508.

blaue Lösung schnell in Ligroin gießt. Blaues Pulver, das leicht in die violette Form übergeht, z. B. schon beim Verrühren mit $CHCl_3$ und Verdunsten der Lösung[1347]). Im Exsiccator über P_2O_5 ist die Verbindung aber ziemlich beständig (Stelling[1883])).

System $CoCl_2$-Pyridin

Die Lösungsgleichgewichte in diesem System wurden von Pearce und Moore[889]) untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 132 graphisch dargestellt, die folgende Tabelle enthält einen Auszug aus den ermittelten Zahlen:

Temperatur °C	Gew.-Proz. $CoCl_2$ in der Lösung	Bodenkörper	Zugehöriger Teil in Fig.
—48,2	0	Pyridin	Punkt A
—50,3	—	Eutektikum	B
—45	0,4185	$CoCl_2 \cdot 6Pyr$	Kurve B C
—19,6	0,4208		
0	0,4307		
+ 15	—	$CoCl_2 \cdot 6Pyr + CoCl_2 \cdot 4Pyr$	Punkt C
23	0,569	$CoCl_2 \cdot 4Pyr$	Kurve C D
34,6	0,749		
44,6	0,950		
51	1,110		
60	1,324		
68	1,572		
70	—	$CoCl_2 \cdot 4Pyr + CoCl_2 \cdot 2Pyr$	Punkt D
74,8	2,037	$CoCl_2 \cdot 2Pyr$	Kurve D E
79,8	2,428		
88	3,284		
90	—	$CoCl_2 \cdot 2Pyr + CoCl_2$	Punkt E
96,5	7,251	$CoCl_2$	Kurve E F
106	12,540		
110	14,165		

Die vorstehenden Löslichkeitsbestimmungen ergeben, wie ersichtlich, keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer Tri- oder Monopyridinverbindung (vgl. S. 433).

$CoCl_2 \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5NHCl$, aus der alkoholischen Lösung von $2\,CoCl_2 \cdot 5\,(C_5H_5N \cdot HCl)$ (S. 276) mit der berechneten Menge feuchtem Silberoxyd. Dunkelblaue Kristalle, die bei 155° schmelzen (Reitzenstein[492])).

$CoCl_2 \cdot 2\,CdCl_2 \cdot 8\,C_5H_5N$, hellrosa Pulver, in Wasser löslich, in Alkohol schwer löslich (Spacu, Caton[1307])).

Kobaltobromid-Pyridine

Siedepunkte der Lösungen von $CoBr_2$ in Pyridin vgl. S. 285.

$CoBr_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ kristallisiert aus heißen Lösungen von $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ in Pyridin beim Erkalten (Grossmann[607])), ferner aus methylalkoholischen Lösungen von $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, NaBr und Pyridin oder $CoCl_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ und NaBr (Weinland, Effinger, Beck[1409])), schließlich entsteht es beim Aufbewahren von $CoBr_2$ oder $CoBr_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ in Pyridinatmosphäre (Biltz, Fetkenheuer[923]), Hantzsch[1347])).

Rhombische, in Wasser leicht lösliche Mikrokristalle, die nach Grossmann und Hantzsch hellrosa, nach Weinland bläulichrot gefärbt sind. Das von

Literatur S. 508.

Biltz, Fetkenheuer erhaltene Produkt war rein blau, Hantzsch[1347]), Hieber, Mühlbauer (vgl. [1966]) konnten die blaue Form aber nicht erhalten.

$CoBr_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ kristallisiert aus der heißen, mit angenähert der berechneten Menge Pyridin versetzten alkoholischen Lösung von Kobaltbromid beim Erkalten (Hantzsch[1347]), Hieber, Mühlbauer[1637])). Die Tetrapyridinverbindung geht beim Stehen über Schwefelsäure in die Dipyridinverbindung über (Hantzsch[1347])).

Dunkelblaue Kristallnadeln, aus Alkohol umkristallisierbar.

Die zu erwartende stereoisomere Form der Dipyridinverbindung ist bisher nicht aufgefunden worden (vgl. Hantzsch[1347])).

$CoBr_2 \cdot SnBr_4 \cdot 6\,C_5H_5N$, hellblaue kristallinische Substanz (Spacu, Dick[1441])).

Kobaltjodid-Pyridine

$CoJ_2 \cdot 6\,C_5H_5N$ scheidet sich aus der heißen Lösung von Kobaltjodid in Pyridin beim Erkalten aus (Hantzsch[1347]), Hieber, Mühlbauer[1637])), auch aus der alkoholischen Lösung von Kobaltjodid wird es durch einen großen Pyridinüberschuß gefällt (Hieber, Mühlbauer[1637])), schließlich bildet es sich beim Stehen von $CoJ_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ in Pyridinatmosphäre (Hantzsch[1347])).

Grobkristalline unregelmäßige Blättchen, die an der Luft Wasser aufnehmen und langsam Pyridin verlieren. Im Tageslicht ist die Substanz tief grün, im künstlichen Licht intensiv violett (Hieber, Mühlbauer[1637])). Die grüne Farbe ist nach Hantzsch[1347]) zweifellos auf Verunreinigungen mit etwas Jod zurückzuführen (vgl. S. 292), denn nach seiner Zusammensetzung sollte das Salz rot sein (vgl. S. 219).

$CoJ_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ wurde von Weinland und Mitarbb.[1409]) analog der entsprechenden $CoBr_2$-Verbindung in tief dunkelroten, oktaederähnlichen Kriställchen erhalten, Hieber und Mühlbauer[1637]) versuchten die Darstellung aber vergeblich.

$CoJ_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ entsteht nach Hantzsch[1347]), Hieber und Mühlbauer[1637]) unter ähnlichen Bedingungen wie die entsprechende $CoBr_2$-Verbindung; nach Percival und Wardlaw[1515]) kristallisiert die Verbindung auch aus einer Lösung von $CoCO_3$ in Jodwasserstoffsäure auf Zusatz von Pyridin aus.

Blaugrüne, nadel- oder blättchenförmige Kristalle.

Kobaltorhodanid-Pyridine

In dem System $Co(CNS)_2$—C_5H_5N existieren nach den Abbauversuchen von Davis, Batchelder[1725]) zwei Verbindungen, nämlich $Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ und $Co(CNS)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$.

$Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ kristallisiert aus der alkoholischen oder amylalkoholischen Lösung der Komponenten (Reitzenstein[579]), Sand[603])), ferner fällt es aus mit CNS′ versetzten Co-Salzlösungen auf Zusatz von Pyridin, schließlich bildet es sich beim Stehen von $Co(CNS)_2$ in Pyridinatmosphäre (Hantzsch[1347])).

Bildungswärme: $Co(CNS)_2 + 4\,C_5H_5N = Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N + 38{,}86$ kcal (Hieber, Mühlbauer[1637])).

Das Salz bildet, aus Alkohol oder $CHCl_3$[1725]) kristallisiert, glänzende hellrote Prismen. Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1{,}4038$, Mol.-Vol. = 349,96, Pyridinvolumen = 65,1 (Hieber, Mühlbauer[1637])). Spez. magnetische Massensuszeptibilität bei 26°: $\chi = 18{,}6 \cdot 10^{-6}$ (Rây, Bhar[1495])). Über die Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und Konstitution vgl. Bose[1496]).

Literatur S. 508.

Dissoziationsdrucke p (mm Hg) nach Davis, Batchelder[1725]:

t = 20	30	40	50	60	70	80 °C
p = 1,9	3,4	6,0	10,6	18,0	27,0	44,0

In Wasser und Amylalkohol ist das Salz sehr wenig löslich, in Äthylalkohol und Äther ziemlich löslich, in Methylalkohol leicht löslich[579, 603]). In $CHCl_3$ löst es sich mäßig, in einem Gemisch von $CHCl_3$ und Pyridin leichter[1725]). In Wasser, welches Pyridin und Rhodanid enthält, und in verdünntem Alkohol ist das Salz unlöslich. Es wird zur analytischen Bestimmung des Kobalts empfohlen (Spacu und Mitarbb.[1207, 1376]), Fox[1611])).

In Pyridin löst sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit roter Farbe. Bei Temperatursteigerung wird die Lösung blau und enthält dann wahrscheinlich $Co(CNS)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$[1396]). Der Farbenübergang von rot in blau vollzieht sich auch, wenn man die Lösungen in organischen Lösungsmitteln ($CHCl_3$, C_5H_5N) etwa 1 Woche an der Luft stehen läßt[1725]). Die Leitfähigkeit der Pyridinlösungen ist gering, sie beträgt für v = 32 Liter/Mol bei 15° $\mu = 0{,}33$, bei 96° $\mu = 0{,}69$. Die Verbindung ist daher sehr wahrscheinlich ein Pseudosalz (Hantzsch[1396]), vgl. auch S. 407). Über Schwefelsäure wird zum Unterschied von den Tetrapyridinverbindungen von $CoCl_2$ und $CoBr_2$ kein Pyridin abgegeben (Hantzsch[1347])).

Sand[603]) vermutete, daß außer der vorgenannten Form des Kobaltrhodanid-tetrapyridins eine braun gefärbte Modifikation existiere. Pfeiffer, Tilgner[730]) und Hantzsch[1347]) konnten sie aber nicht erhalten, Hieber, Mühlbauer[1637]) stellten sie dar, wiesen aber nach, daß sie dieselbe Bildungswärme und dieselbe Dichte besitzt wie die rote Form; es kann sich also nicht, wie Biltz und Fetkenheuer[923]) annahmen, um eine Stereoisomerie handeln, sondern vielleicht um eine Polymerie.

$Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N \cdot 2\,J_2$ entsteht aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung in Form glänzender schwarzer Kristalle, die sich Wasser fast gar nicht, in kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leichter, in Aceton sehr leicht lösen. An der Luft zersetzen sich die Kristalle allmählich, bei 100° werden Pyridin und Jod abgegeben. Das Kobalt ist in der Verbindung zweiwertig vorhanden, was gegenüber den Ammoniakverbindungen bemerkenswert ist, da diese unter der Einwirkung von Jod glatt in Kobaltiammine übergehen (Pfeiffer, Tilgner[730])).

$Co(CNS)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ existiert wie das entsprechende Chlorid (S. 434) in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren Formen.

Die stabile violette Form wurde von Sand[603]) durch Lösen der Tetrapyridinverbindung in Alkohol, Eindampfen zur Trockne und Umkristallisieren gewonnen. Dunkel violettbraune Kristalle.

Die labile blaue Form scheidet sich nach Hantzsch[1347]) aus der blauen Bromoformlösung des violetten Salzes beim Eingießen in Ligroin als blaues Pulver ab. Sie geht aber sehr bald in die violette Form über.

Davis, Batchelder[1725]) bestimmten an einem aus $Co(CNS)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ durch Abbau gewonnenen, tiefblauen Präparat von $Co(CNS)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ folgende Dissoziationsdrucke p:

t = 30	40	50	60	70	80° C
p = 0,5	0,8	1,3	2,1	3,0	4,7

Literatur S. 508.

$Co(CNSe)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$, rosa gefärbte Kristalle, in Alkohol und Äther unlöslich (Spacu, Ripan[1497]).

$Co(CNO)_2 \cdot 6\,C_5H_5N$, rosa Kristalle, die an der Luft und beim Lösen in Chloroform schnell in eine Dipyridinverbindung übergehen (Davis, Logan[1499]).

$Co(CNO)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$, rosa Niederschlag aus KCNO-haltiger Kobaltsalzlösung auf Zusatz von Pyridin. Das Salz läßt sich aus Pyridin umkristallisieren, ist in kaltem Wasser schwer löslich, dagegen löslich in Chloroform, Aceton, Pyridin und einem Gemisch von Amylalkohol und Äther (Ripan[1432]).

$Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,C_5H_5N \cdot 4\,H_2O$, aus pyridinhaltigen Lösungen von $CoCl_2$ und $NaClO_4$ beim Eindunsten. Dunkelfleischrote, prismatische oder pyramidenförmige Kristalle oder hell fleischrotes Pulver. An der Luft verwittert das Salz, ist aber in Pyridinatmosphäre beständig (Weinland u. Mitarbb.[1409]).

$Co(ClO_4)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$ entsteht aus dem vorigen Salz beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 30—35°. Blaß rosa Pulver, aus Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisierbar; aus der Lösung in Wasser oder Pyridin kristallisiert beim Eindunsten das vorige Salz (Weinland u. Mitarbb.[1409]).

$CoS_4O_6 \cdot 4\,C_5H_5N$, rotviolette mikroskopische Nadeln (Calzolari[951]).

Kobaltsulfat-Pyridine

$CoSO_4 \cdot 3\,C_5H_5N \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert aus wäßrigen Lösungen von Kobaltsulfat und Pyridin (Reitzenstein[492]) oder aus methylalkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid und Pyridin auf Zusatz von Pyridinsulfat (Weinland, Effinger, Beck[1409]). Rosafarbenes mikrokristallines Pulver[1409]), pfirsichblütrote Kristalle, die an der Luft Pyridin verlieren, sich aus Pyridin und absolutem Alkohol nicht umkristallisieren lassen und durch warmes Wasser unter Abscheidung von $Co(OH)_2$ zersetzt werden (Reitzenstein[492]).

$CoSO_4 \cdot 2\,C_5H_5N$ entsteht aus wasserfreiem $CoSO_4$ auf Pyridinzusatz als rotes, ziemlich luftbeständiges, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver (Hantzsch[1347]).

Pyridinverbindungen von Doppelsalzen des Kobaltsulfates mit anderen Metallsulfaten haben Spacu und Mitarbeiter[952, 1119, 1160]) untersucht.

Kobaltonitrit-Pyridine wurden von Le Boucher[1322, 1612]) hergestellt (vgl. S. 362); nach seinen Untersuchungen fällt aus einer Lösung von Kobaltnitrat in Wasser und Pyridin auf Zusatz konzentrierter $NaNO_2$-Lösung in Wasserstoffatmosphäre die Verbindung $Co(NO_2)_2 \cdot 2\,C_5H_5N \cdot 4\,H_2O$ (aus der Mutterlauge bei 0° ein 8—9-Hydrat) aus. Rotviolett, wird über H_2SO_4 wasserfrei und hat dann die Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1{,}594$, Schmelzpunkt etwa 100°. (Scagliarini[855]) hielt die Verbindung für ein basisches Salz $4\,Co(NO_2)_2 \cdot CoO \cdot 10\,C_5H_5N$).

Aus der Lösung der Dipyridinverbindung in Pyridin kristallisiert beim Eindunsten $Co(NO_2)_2 \cdot 6\,C_5H_5N$, rote Kristalle von der Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1{,}256$ und dem Schmelzpunkt 57°; daraus ist durch Abbau die Verbindung $Co(NO_2)_2 \cdot 3\,C_5H_5N$, Dichte $D^{25}/_{4^0} = 1{,}446$, Schmelzpunkt etwa 90° zu erhalten[1322, 1612]).

Die gesättigten Lösungen der Kobaltnitritpyridine in Pyridin enthalten in Gewichtsprozenten Co, nach Le Boucher[1322]):

t° C =	0	5	10	15	20	25	30	40
% Co =	0,076	0,15	0,24	0,32	0,40	0,49	0,60	0,84

Kobaltonitrat-Pyridine

$Co(NO_3)_2 \cdot 4\,C_5H_5N$. Pfirsichblütrote, stark nach Pyridin riechende Kristalle, die annähernd der vorstehenden Formel entsprechen, entstehen nach Reitzenstein[492]) aus der aufgekochten Lösung von eben schmelzendem Kobaltnitrat in Pyridin. Das Salz kann aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

$Co(NO_3)_2 \cdot 3\,C_5H_5N \cdot 2\,H_2O$ ist ohne nähere Angaben bei Reitzenstein[479]) angeführt.

Rossi[887]) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit bei 25° ($\varkappa_{25^0}$) von Kobaltnitratlösungen mit steigenden Mengen Pyridin. 10 ccm 1,83%iger $Co(NO_3)$-Lösung wurden mit Wasser oder Gemischen von Wasser und 7,9%iger Pyridinlösung auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm gebracht. Die Molkonzentration der Pyridinlösung ist 10mal so groß wie die Molkonzentration der Kobaltnitratlösung.

Mole Pyridin/ Mol $Co(NO_3)_2$	0	1	2	5	10	20	30	40
$\varkappa_{25^0} \cdot 10^{-4}$	36,80	36,24	35,31	33,40	32,39	30,50	29,16	27,79

Pyridin vermindert also die Leitfähigkeit der Kobaltnitratlösung beträchtlich. Die Abnahme der Leitfähigkeit ist nur zum Teil auf den Zusatz des zweiten Lösungsmittels zurückzuführen, ein Teil der Leitfähigkeitsverminderung ist zweifellos der Bildung von komplexen Kobaltpyridinkationen zuzuschreiben.

$CoHPO_3 \cdot C_5H_5N \cdot 5\,H_2O$, rosenrotes Pulver, in Wasser und Pyridin sehr schwer löslich (Weinland, Effinger, Beck[1409])).

$Co_3(PO_4)_2 \cdot C_5H_5N \cdot 6\,H_2O$, violettblaues Pulver (Weinland u. Mitarbb.[1409])).

$2\,Co(HPO_4) \cdot 7\,C_5H_5N \cdot 8\,H_2O$, rosafarbiges, kristallinisches Pulver (Weinland u. Mitarbb.[1409])).

$CoCr_2O_7 \cdot 4\,C_5H_5N$, feine, glänzende, schwarze Kristalle (Parravano, Pasta[701])), dunkelbraunes Pulver (Briggs[702])).

Kobaltmolybdat-Pyridine, die auf 1 $CoMoO_4$ 1—4 Mole Pyridin enthalten und dunkelviolett bis rosa gefärbt sind, hat di Capua[1252]) hergestellt.

$CoSiF_6 \cdot 4\,C_5H_5N$, rosa gefärbte, rhombische Kristalle, $D^{25}/_{4^0} = 2{,}215$, Brechungsexponent $n = 1{,}601$. Beim Erhitzen wird stufenweise Pyridin abgegeben, indem sich zuerst eine 3-, dann eine 2-Pyridinverbindung bildet (vgl. Fig. 133). Bei stärkerem Erhitzen entweicht außer Pyridin auch SiF_4 (Ten Broeck, van der Meulen[1824])).

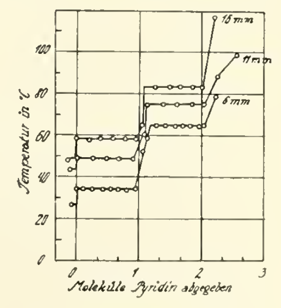


Fig. 133.
System $CoSiF_6$—C_5H_5N. Isobaren bei den Drucken von 6, 11, 16 mm Hg nach Ten Broeck, van der Meulen[1824]).

$Co(HCOO)_2 \cdot 3\,C_5H_5N$, fällt aus der Lösung von Kobaltformiat in heißem überschüssigem Pyridin beim Erkalten aus. Blaßrosa Kristallpulver mit starkem Pyridingeruch, in kaltem und heißem Wasser unzersetzt löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Schmilzt bei 115° zu einer rotvioletten Flüssigkeit (Grossmann, Jäger[854])).

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$, wird analog dem vorigen Salz hergestellt; es ist nach Hantzsch[1347]) hellrot, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich, nach Reitzenstein[579]) schmilzt es bei 112—114° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit.

Literatur S. 508.

$CoC_2O_4 \cdot 2\,C_5H_5N$, rotes Pulver, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich (Hantzsch[1347]).

$Co(C_5H_7O_2) \cdot 2\,C_5H_5N$ (Acetylacetonat), dunkelrote, schön ausgebildete Kristalle, Schmelzpunkt 150—152° (Biltz, Clinch[623]).

Weiter sind Pyridinverbindungen von Kobaltsalzen folgender organischer Säuren bekannt: Chloressigsäuren (Reitzenstein[579]), Sulfoessigsäure (Backer, Dubský[1114]), Benzoesäure, Brom-, Oxy-, Nitro-Benzoesäuren (Ripan[1335]), Sulfobenzoesäure (Hahn, Wolf[1254]), Sulfanilsäure, Terephtalsäure (Ripan [1335, 1433]).

Verbindungen mit Chinolin

$CoCl_2 \cdot 4\,C_9H_7N$ kristallisiert aus der tief dunkelblauen Lösung von wasserfreiem $CoCl_2$ in Chinolin neben einem blauen Körper von der Zusammensetzung $2\,CoCl_2 \cdot 5\,C_9H_7N \cdot H_2O$, von dem es durch Kochen mit einem Gemisch von Chinolin und absolutem Alkohol getrennt wird. Tetrachinolinsalz geht in Lösung und kristallisiert beim Erkalten aus.

Roter Körper, der sich von 125° ab blau färbt und bei 155—158° schmilzt. Bei längerem Erhitzen auf 106° bildet sich $CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$ (siehe unten), bei 115—135° $CoCl_2 \cdot C_9H_7N$, hellblau. Die wäßrige Lösung hat dieselbe Leitfähigkeit wie eine Lösung von Kobaltchlorid in Wasser, in der Lösung sind also keine Komplexionen vorhanden (Reitzenstein[429, 461, 492]).

$CoCl_2 \cdot 2\,C_9H_7N$ fällt aus alkoholischen $CoCl_2$-Lösungen auf Chinolinzusatz (Borsbach[357], Reitzenstein[429, 492]). Kornblumenblaue trikline Kristalle (Borsbach), die nach Chinolin riechen, bei etwa 192—200° nach vorherigem Sintern schmelzen (Reitzenstein). In Wasser unter Zersetzung und Hinterlassung eines geringen gelblichen Rückstandes löslich, in Alkohol und Äther wenig löslich (Borsbach[357], Reitzenstein[429, 492]). Die wahrscheinlich existierende isomere Form der Verbindung (vgl. S. 408) ist noch nicht aufgefunden worden.

$CoBr_2 \cdot 2\,C_9H_7N$, aus der alkoholischen Lösung von $CoBr_2$ und Chinolin; dunkelblaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle (Grossmann, Hünseler[626]).

$Co(CNS)_2 \cdot 2\,C_9H_7N \cdot 2\,H_2O$, aus den alkoholischen Lösungen der Komponenten, dunkelblaue glänzende Kristalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich (Grossmann, Hünseler[626]).

$CoSO_4$ und $Co(NO_3)_2$ geben weder trocken noch in wäßriger oder alkoholischer Lösung Reaktionsprodukte mit Chinolin (Borsbach[357], Reitzenstein[461, 492]).

Verbindungen mit anderen Aminen:

Außer den vorstehend beschriebenen Salzen sind noch Kobaltverbindungen mit folgenden Basen bekannt: Piperazin (Spacu, Dick[1500]), Allylamin (Pieroni, Pinotti[953, 1069]), Thioharnstoff (Rosenheim, Meyer[653]), Acetamid (André[305]), Glykokoll (Fuseya, Murata[1728]), Phenylbiguanidin (Smolka, Friedreich[324]), Acetaminopyridin (Hahn, Wolf, Hoffmann[1208]), Dipyridyl, Phenanthrolin (Blau[501]), Pfeiffer, Nakatsuka[1964]), Kaffein (Calzolari[856, 881]), Antipyrin (Wilke-Dörfurt, Schliephake[1613]), Wilke-Dörfurt, Mureck[1744]). 1,2,4-Triazol (Paolini, Baj[1849]).

Literatur S. 508.

Verbindungen des dreiwertigen Kobalts
Kobaltiverbindungen

A. Kurtenacker-Brünn

Allgemeine Übersicht

Das Kobalt ist sehr wahrscheinlich in allen seinen dreiwertigen Verbindungen komplex gebunden. Auch die scheinbar binären Salze, wie CoF_3, $Co_2(SO_4)_3$, $Co(CO_3)_3$, $Co(C_2H_3O_2)_3$ sind als Autokomplexe aufzufassen (vgl. z. B. Biltz[1434]) sowie S. 494, 496). Diese Komplexe sind allerdings wenig beständig, denn die Salze zersetzen sich mit Wasser rasch, indem sie teils unter Entwicklung von Sauerstoff zu Kobaltoverbindungen reduziert, teils unter Abscheidung von $Co(OH)_3$ hydrolytisch gespalten werden.

Die eigentlichen Kobaltiverbindungen höherer Ordnung sind viel beständiger als die vorgenannten Salze. Durch besondere Stabilität sind die komplexen Ammine, Cyanide, Nitrite und von den organischen Verbindungen die Oxalate ausgezeichnet. Von diesen Verbindungen sind zahlreiche Derivate bekannt; eine ungemein große Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen herrscht insbesondere bei den Kobaltiamminen, die deshalb in einem eigenen Abschnitt behandelt werden.

Bildung der Kobaltiverbindungen: Die Kobaltiverbindungen entstehen durch Oxydation der entsprechenden Kobaltoverbindungen. Die Oxydation vollzieht sich um so leichter, je beständiger der darzustellende Kobaltikomplex ist. Während es zur Oxydation von CoF_2 oder $CoSO_4$ sehr kräftiger Mittel bedarf, ist z. B. bei dem Nitrit und Cyanid die Anwendung eines besonderen Oxydationsmittels überhaupt nicht notwendig. Das Kobaltonitrition wandelt sich nämlich in schwach essigsaurer Lösung sofort auf Kosten der salpetrigen Säure, die zu NO reduziert wird, in das Kobaltinitrition um, das Kobaltocyanidion entnimmt den notwendigen Sauerstoff dem Lösungswasser, das zu Wasserstoff reduziert wird. Näheres über die Oxydationsvorgänge vgl. S. 204.

Die ***Farbe*** der Kobaltiverbindungen ist je nach dem vorhandenen Komplex sehr verschieden. So sind das Sulfat und seine Doppelsalze blau, Pyrophosphat, Silikat, Karbonat und viele organischen Komplexe grün, die Nitrite gelb, die Cyanide farblos. Über einen Versuch zur Erklärung der Farblosigkeit der Kobalticyanidkomplexe vgl. Lifschitz und Rosenbohm[1044]).

Magnetismus: Die Kobaltiverbindungen sind im Allgemeinen weniger stark magnetisierbar als die Kobaltoverbindungen (vgl. „Kobaltatom" S. 67). Die stark komplexen Co(3)-Salze (Cyanide und Ammine) sind meist unmagnetisch (diamagnetisch). Auf den Diamagnetismus der Kobaltiammine machte zuerst Wiedemann[225]) aufmerksam. Rosenbohm[1021]) stellte vergleichende Messungen an einer großen Zahl von Verbindungen an und fand, daß der Diamagnetismus bei den Hexamminen am größten ist. Er nimmt dann in der Reihenfolge Pentammin,

Literatur S. 508.

Tetrammin, Triammin ab. Von den letzten Verbindungen sind einige Vertreter bereits schwach paramagnetisch. Wegen der Einzelheiten sei auf den Abschnitt Kobaltiammine verwiesen, wo auch die weitere Literatur berücksichtigt ist. Messungen an verschiedenen organischen Kobaltikomplexen bei Cambi, Szegö [1794]), weitere Angaben bei den Einzelsalzen.

Die chemischen Eigenschaften der Kobaltiverbindungen werden bei den Einzelsalzen behandelt; katalytische Wirkung, physiologisches Verhalten und Anwendung der Kobaltiverbindungen vgl. S. 190ff.

Die einzelnen Kobaltiverbindungen

Kobalt(3)-fluorid, Kobaltifluorid, ist wasserfrei und als 3,5-Hydrat bekannt.

CoF_3, wasserfrei, wird nach Ruff und Ascher[1502, 1565]) rein erhalten, wenn man wasserfreies Kobaltochlorid (vgl. S. 230) im trockenen Fluorgasstrom auf etwa 150° erhitzt. Kobaltmetallpulver liefert im Fluorgasstrom bei 500° unter Erglühen ein Gemenge von CoF_2 und CoF_3.

Bildungswärme (aus den Zersetzungsdrucken gerechnet, vgl. unten): $Co + 1{,}5\,F_2 = CoF_3 + 240{,}3$ kcal (für eine mittlere Temperatur von 628° abs.); $2\,CoF_2 + F_2 = 2\,CoF_3 + 159{,}2$ kcal. (für eine mittlere Temp. von 533° absol.). Die letzte Wärmetönung ist gerade die Hälfte jener, die beim Übergang von Co in CoF_2 entbunden wird (vgl. S. 225).

Kobaltifluorid ist ein hellbraunes Pulver, das nach der röntgenographischen Untersuchung von Ebert[1781]) trigonal-rhomboëdrische Kristallstruktur besitzt. Der Polkantenwinkel beträgt 87°20′, so daß das Elementarrhomboeder (mit 1 Mol.) fast die Form eines Würfels hat. Kantenlänge des Elementarrhomboeders = 3,66 Å. Ketelaar[1800]) bezeichnet das CoF_3 als hexagonal, Raumgruppe D_3^1. Achsenlängen der 3 Moleküle enthaltenden Elementarzelle a = 5,06 Å, c = 6,63 Å. Aus den röntgenographischen Daten ergibt sich die Dichte nach Ebert = 3,89, pyknometrisch fanden Ruff und Ascher D = 3,88.

Das Kobaltifluorid zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und färbt sich dabei dunkler. Es wird durch Wasser oder Alkalilauge unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von schwarzem hydratischen Kobaltoxyd zersetzt und ist daher nur unter sorgfältigstem Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit in geschlossenen Röhren haltbar. Salpeter- oder Schwefelsäure lösen unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung der entsprechenden Kobaltosalze, in Flußsäure (40%ig) findet nur teilweise Zersetzung statt, die Lösung scheidet allmählich einen Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus $CoF_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$ besteht. In Alkohol, Äther, Benzol ist das Salz unlöslich (Ruff, Ascher).

Beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 350° zerfällt Kobaltifluorid praktisch quantitativ in CoF_2 und F, bei 450—500° hinterbleibt schwarzes Kobaltoxyd (Co_3O_4?) (Ruff, Ascher[1565])).

Jellinek und Koop[1566]) bestimmten den Fluordampfdruck p_{F_2} von CoF_3 aus einer Untersuchung der Reaktion $2\,CoF_3 + H_2 \rightleftarrows 2\,CoF_2 + 2\,HF$, deren Gleichgewichtskonstante p^2_{HF}/p_{H_2} in Verbindung mit der Dissoziationskonstanten von HF-Gas $p^2_{HF}/p_{H_2} \cdot p_{F_2}$ die Größe p_{F_2} liefert. In der folgenden Tabelle sind die Daten von Jellinek und Koop zusammengestellt:

T absol.	470	527	595
$\log p^2_{HF}/p_{H_2}$	— 3,79	— 2,31	— 0,77
$\log p_{F_2}$	—64,42	—56,50	—48,89

Literatur S. 508.

Die aus den vorstehenden Zahlen berechnete Bildungswärme von CoF_3 ist oben angeführt.

Durch Wasserstoff wird das Kobaltifluorid, wie die vorstehenden Messungen zeigen, zwischen 200° und 300° zu CoF_2 reduziert, bei Rotglut bildet sich Kobaltmetall. Brom oder Jod führen bei erhöhter Temperatur (100°) über verschiedene Zwischenprodukte ebenfalls schließlich zu CoF_2 (Ruff, Ascher). Mit Schwefel vollzieht sich bei schwachem Erwärmen die Reaktion $4\,CoF_3 + S = 4\,CoF_2 + SF_4$ (Fischer, Jaenckner[1614])). Sehr heftig, unter Feuererscheinung oder gar Explosion, reagiert CoF_3 mit Na, Mg, Al, weniger heftig, aber noch immer unter Feuererscheinung vollzieht sich die Umsetzung mit P (rot), As, Co, Si, schwächer reagieren Zn, Cu, Fe (Ruff, Ascher[1502, 1565]), Ruff[1615])). Starkes Erhitzen in HCl-Gas liefert $CoCl_2$. NH_3, H_2S, SO_2 reduzieren in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen zu CoF_2 (Ruff, Ascher[1502, 1565])).

$CoF_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$ (nach Birk[1400]) sehr wahrscheinlich in Doppelmolekülen $Co_2F_6 \cdot 7\,H_2O$ existierend) entsteht bei der Elektrolyse stark gekühlter Lösungen von CoF_2 in rauchender Flußsäure (Barbieri, Calzolari[645, 1503]), Birk[1400, 1504])), ferner bei der Behandlung von CoF_3-Anhydrid mit konzentrierter Flußsäure (Ruff, Ascher[1565])), in kleiner Menge auch bei der Einwirkung von Fluorgas auf eine Lösung von $CoCO_3$ in 30%iger Flußsäure (Fichter, Wolfmann[1298]), vgl. auch Jones[1568])).

Blaustichig grünes, kristallinisches Pulver von der Dichte $D^{25}/_{4^0} = 2{,}314$ (Birk[1400])), das selbst bei wochenlanger Aufbewahrung über Schwefelsäure im Vakuum kein Wasser abgibt. Wasser sowie Alkalilauge zersetzen sofort unter Abscheidung von schwarzem $Co(OH)_3$, daher ist das Salz nur in Abwesenheit jeder Spur Feuchtigkeit haltbar. Die braune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen grün und auf Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Alkohol, Hydroxylamin, Hydrazinsalz rot. KJ, Oxalsäure, H_2O_2 werden durch CoF_3 leicht oxydiert. Mit Alkalikarbonatlösungen entstehen grüne Lösungen komplexer Kobaltikarbonate (vgl. S. 494). NH_3-Gas führt unter Abspaltung von Wasser und Anlagerung von NH_3 wahrscheinlich in Luteokobaltifluorid über (Birk[1400])).

Kobalt(3)-chlorid, Kobaltichlorid, $CoCl_3$, entsteht nach Schall und Markgraf[1202, 1859]) 1. bei der Auflösung von frisch gefälltem $Co_2O_3 \cdot x\,H_2O$ in mit HCl-Gas ganz oder zum Teil gesättigtem absolutem Alkohol, 2. bei der anodischen Oxydation oder Behandlung mit Chlorgas einer auf etwa —60° gekühlten HCl-haltigen alkoholischen Lösung von Kobaltochlorid, 3. bei der Einwirkung von Chlorsauerstoffverbindungen enthaltendem Chlorgas auf eine stark gekühlte Lösung von $CoCl_2$ in konzentrierter Salzsäure oder auch beim Auflösen von $Co(ClO_3)_2$ in stark gekühlter Salzsäure.

Die anodische Oxydation von $CoCl_2$ in salzsaurer Lösung liefert wahrscheinlich auch $CoCl_3$, doch gelang der Nachweis nicht sicher.

Bei dem Verfahren (2) wird die Oxydation wahrscheinlich durch intermediär gebildetes Äthylhypochlorit bewirkt, auch bei (3) ist die Anwesenheit von Chlorsauerstoffverbindungen wesentlich, die z. B. in Chlorgas enthalten sind, das aus $NaClO_3$ und HCl gewonnen wurde. Reines Chlorgas oxydiert $CoCl_2$ in salzsaurer Lösung nicht.

Die $CoCl_3$-Lösung ist tief grün gefärbt. Die Lösung in Alkohol ist bis zu Zimmertemperatur beständig, bei tiefer Temperatur (—80°) wird sie gelb, ähnlich wie die blaue alkoholische Lösung von $CoCl_2$ bei Temperaturerniedrigung rot wird. Läßt man die alkoholische Lösung bei —15 bis —20° unter Ausschluß

Literatur S. 508.

von Feuchtigkeit eindunsten, so hinterbleiben grüne Kristalle. Die grüne $CoCl_3$-Lösung gibt bei etwa —50° mit Cäsiumchlorid ein grün gefärbtes Doppelsalz, das bei etwa —80° gelb wird. Es ist unbeständig und geht leicht in blaues CsCl-$CoCl_2$-Doppelsalz über. Beim Eingießen der salzsauren Lösung von $CoCl_3$ in stark gekühltes Pyridin fällt Tetrapyridinkobaltichlorid, $[CoCl_2Py_4]Cl$ aus.

Angaben über ein höheres Chlorid des Kobalts vgl. auch bei Meyer, Best[517]).

Kobaltibromid und Kobaltijodid sind nicht existenzfähig. Ammine dieser Verbindungen werden im Abschnitt Kobaltiammine behandelt.

Kobalt(3)-cyanid und seine Komplexverbindungen

Von dem an sich nicht bekannten $Co(CN)_3$ leiten sich mehrere Reihen von Komplexverbindungen ab, die denen des Fe^{II} z. T. entsprechen. Bisher kennt man von Co^{III} Hexacyanide, Pentacyanide und zum Unterschied von Eisen auch Tetracyanide. Die Stärke der Komplexbindung nimmt in der Reihenfolge Hexa- → Penta- → Tetracyanid ab (Rây, Chackrabarty[1962])). Bei einigen der weiter unten beschriebenen Verbindungen ist nicht sicher, ob sie zu Co^{II} oder Co^{III} gehören.

Kobalt(3)-hexacyanide

Allgemeine Übersicht

Während beim Eisen die Komplexcyanide von Fe^{II} und Fe^{III} ungefähr gleich beständig sind, sind die Komplexcyanide des Co^{II} recht unbeständig und die des Co^{III} weit besser zugänglich. Das $[Co(CN)_6]'''$-Ion gehört zu den stabilsten Komplexionen, es übertrifft das Ferricyanion und die anderen Ionen $[Me(CN)_6]'''$ mit Cr, Mn usw. als Zentralatom weitaus an Beständigkeit.

Über das Potential der $[Co^{III}(CN)_6]'''/[Co^{II}(CN)_6]''''$-Lösungen ist bei „Elektromotorisches Verhalten von Co" S. 156 berichtet.

Bildung des $[Co(CN)_6]'''$-ions und Herstellung der Salze: Das $[Co(CN)_6]'''$-Ion entsteht beim Versetzen einer $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung mit überschüssigem Alkali- oder Erdalkalicyanid (oder Metallkarbonat + HCN) über $[Co^{II}(CN)_6]''''$ als Zwischenprodukt. Die Umwandlung $[Co(CN)_6]'''' \rightarrow [Co(CN)_6]'''$ ist bereits S. 204 behandelt.

Auf Grund dieser Reaktion werden Kalium-, Barium- und Bleikobalticyanid unmittelbar aus den Kobaltosalzen hergestellt; die übrigen Salze und die freie Kobalticyanwasserstoffsäure gewinnt man durch doppelte oder mehrfache Umsetzung aus den vorgenannten Kobalticyaniden.

Eigenschaften der festen Salze

Farbe, Kristallisation: Die Kobalticyanide sind farblos bis schwach gelblich gefärbt, sie besitzen im allgemeinen gutes Kristallisationsvermögen. Das Kaliumsalz ist isomorph mit $K_3[Fe(CN)_6]$; andere Salze sind in bezug auf die Isomorphieverhältnisse nicht untersucht. Der Kristallwassergehalt der Kobalticyanide stimmt mit dem der Ferricyanide insofern überein, als hier wie dort die Alkalisalze wasserarm oder wasserfrei, die Erdalkalisalze dagegen mit viel Wasser kristallisieren. Eine vollständige Übereinstimmung in den Wassergehalten besteht jedoch nicht:

Literatur S. 508.

	Zahl der H_2O-Moleküle bei den Salzen von				
	Na	K	NH_4	Sr	Ba
Kobalticyanid	2	0	0	20	20
Ferricyanid	2	0	3	14	20

Magnetismus: Der $[Co^{III}(CN)_6]'''$-Komplex ist ebenso wie der $[Co^{II}(CN)_6]''''$-Komplex diamagnetisch, während die Ferricyanide paramagnetisch sind (vgl. Lessheim, Meyer, Samuel[1404a]), Rây, Bhar[1495]), Szegö, Ostinelli[1642]), Bose[1749d])).

Löslichkeit: Alkali-, Erdalkali- und einige weitere Salze sind in Wasser leicht löslich, die Schwermetallsalze im allgemeinen unlöslich (vgl. auch S. 446).

Eigenschaften der Lösungen:

Farbe und Lichtabsorption: Das $[Co^{III}(CN)_6]'''$-Ion ist farblos, die Lösungen der Kobalticyanide sind demnach für das sichtbare Licht vollkommen durchlässig. Im Ultraviolett treten nach Lifschitz, Rosenbohm[1044]), Szegö, Ostinelli[1642]) zwei, nach Samuel[1820]) drei Absorptionsbanden auf. Ihre Maxima liegen nach Lifschitz, Rosenbohm bei 300 und 256 mμ, nach Samuel bei 309, 287 und 257 mμ. Wie aus Fig. 134 zu entnehmen ist, ist die Extinktionskurve von $K_3[Co^{III}(CN)_6]$ ähnlich aufgebaut wie die von $K_4[Co^{II}(CN)_6]$ (vgl. dazu auch S. 296). Wegen eines Versuches, die Farblosigkeit von $[Co^{III}(CN)_6]'''$ zu erklären, vgl. Lifschitz, Rosenbohm[1044]).

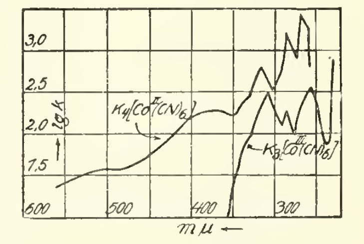


Fig. 134. Lichtabsorption von $K_4[Co^{II}(CN)_6]$- und $K_3[Co^{III}(CN)_6]$-Lösungen nach Samuel[1820]).

Ramaneffekt: Ebenso wie $K_3Cr(CN)_6$ oder $K_3Rh(CN)_6$ besitzt $K_3Co(CN)_6$ 2 Ramanfrequenzen. Die höhere (bei etwa 2100 cm^{-1}) wird als innere Schwingung der C≡N-Gruppe, die niedere (bei 300—600 cm^{-1}) als Schwingung der CN-Gruppe gegen das Zentralatom gedeutet (Samuel, Khan[1983]), vgl. auch Damaschun[1905])).

Die äquivalente Ionenbeweglichkeit bei 25° (aus der Leitfähigkeit von $K_3[Co(CN)_6]$ bei unendlicher Verdünnung berechnet) beträgt 95,5 rez. Ohm für $^1/_3\,[Co(CN)_6]'''$ (Walden[525]), Rây, Chackrabarty[1962]), vgl. auch Bredig[432b])).

Dissoziation: Aus den S. 451 angeführten Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit von $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung ergibt sich, daß das Salz in Lösung entsprechend der Gleichung $K_3[Co(CN)_6] = 3\,K^{\cdot} + [Co(CN)_6]'''$ in vier Ionen dissoziiert. Ein merklicher Zerfall des Komplexes findet nicht statt.

Elektrolyse: Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch eine Alkalikobalticyanidlösung tritt eine ziemlich weitgehende Zersetzung des Komplexes ein. Die Flüssigkeit wird alkalisch und scheidet allmählich Kobalto-, dann Kobaltihydroxyd ab (Schlagdenhauffen[135])). Der Cyanrest wird anodisch zum Teil bis zu CO_2 und Stickoxyden oxydiert. Daneben tritt auch Ozon auf. An der Kathode findet eine geringe Reduktion des $[Co(CN)_6]'''$ zu $[Co(CN)_6]''''$ statt, die aber sehr weitgehend durch die freiwillige Rückoxydation nach $2\,[Co(CN)_6]'''' + 2\,H_2O = 2\,[Co(CN)_6]''' + 2\,OH' + H_2$ aufgehoben wird (Hayek[624])). Eine Abscheidung von metallischem Kobalt an der Kathode findet nicht statt (Papasogli[245a]), Brochet, Petit[609a])).

Hydrolyse: Frisch bereitete Lösungen von $K_3[Co(CN)_6]$ sind bei 25° nicht hydrolysiert. Nach einwöchigem Stehen läßt sich aber in den verdünnten Lösungen schon HCN nachweisen (Britton, Dodd[1783]), vgl. auch Braun[160b])). Über das Verhalten der $H_3[Co(CN)_6]$-Lösungen vgl. S. 448.

Chemische Eigenschaften, Ionenreaktionen: Die Lösungen der komplexen Kobalticyanide geben die normalen Kobaltreaktionen nicht, selbst die empfindlichsten Reaktionen, wie die Sulfidfällung, unterbleiben. Der Kobalticyankomplex wird zum Unterschied von den Cyankomplexen aller anderen Metalle durch aufgeschlemmtes Mercurioxyd bei kurzer Einwirkung nicht angegriffen (vgl. S. 453), ebenso ist er gegen Chlor, Brom, Hypohalogenite vollkommen beständig (vgl. S. 189). Mineralsäuren, selbst konzentrierte Salz- oder Salpetersäure, auch Königswasser, sind auf ihn bei nicht zu langer Behandlung in der Wärme ohne jede Einwirkung. Erst bei längerem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure (vgl. S. 465) oder konzentrierter Schwefelsäure (S. 447, 450) tritt Zersetzung ein.

Die Salze von $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ geben mit Kobalticyanidlösungen Niederschläge der betreffenden Metallkobalticyanide. Sie sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, nur das $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz löst sich in Salzsäure (nicht in Salpetersäure). Die Salze von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ lösen sich in Ammoniak (Miller, Mathews[536])). Die aus neutralen Lösungen gefällten Niederschläge sind meist amorph. Aus salpetersauren Lösungen fallen die Metallkobalticyanide in deutlich ausgebildeten Mikrokristallen (Benedetti-Pichler[1349])).

Reduktion: Durch Kalium-(Natrium-)amalgam, unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch durch den elektrischen Strom, läßt sich $[Co(CN)_6]'''$ zu $[Co(CN)_6]''''$ und Co^{I}-cyanid reduzieren (Descamps[169]), Grube, Schächterle[1281]), vgl. auch S. 196).

Photochemische Zersetzung: Nach Schwarz und Tede[1435]) färbt sich die Kaliumkobalticyanidlösung bei Bestrahlung mit einer Kohlenbogenlampe (1200 Kerz.) gelblich; sie nimmt alkalische Reaktion an und enthält freie Cyanwasserstoffsäure. Abscheidung von $Co(OH)_3$ und Bildung von Dicyan (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 B. 590) finden nicht statt. Es wird angenommen, daß die Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichungen vor sich gehe:

$$K_3Co(CN)_6 + H_2O = K_3[Co(CN)_5OH] + HCN,$$
$$K_3Co(CN)_6 + H_2O = K_2[Co(CN)_5H_2O] + KCN.$$

Über das Verhalten saurer Lösungen im Licht s. S. 448.

Konstitution: Aus den bei Eisen (Bd. IV, 3, 2, S. B 565) angegebenen Gründen lassen sich nach Reihlen und Kummer[1617]) gewisse Schwermetallsalze der Kobalticyanwasserstoffsäure als mehrkernige Komplexe auffassen, z. B. $CsPb[Co(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ als $Cs[Co(CN)_6Pb(H_2O)_2]$,
$Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 10\,H_2O$ als $[(H_2O)_3Pb(CN)_3Co(CN)_3PbNO_3 \cdot 2\,H_2O]$.

Über den Zusammenhang zwischen magnetischem Verhalten, Absorptionsspektrum und Konstitution haben Bose[1749d]) und Samuel[1820]) Betrachtungen angestellt. Wegen des Zusammenhanges zwischen der Elektronenanordnung des Kobalts und der koordinativen Valenzbetätigung vgl. Lessheim, Meyer, Samuel[1401a]).

Anwendung: Auf die großen Unterschiede in der Löslichkeit der Kobalticyanide der seltenen Erden läßt sich eines der schnellsten Verfahren zur Reindarstellung der Yttriumverbindungen gründen (Bonardi, James[954]), James, Willand[971])).

Literatur S. 508.

Verschiedene Versuche gehen dahin, die Fällung der Metallkobalticyanide für Zwecke der Mineralanalyse heranzuziehen. Nach Miller und Mathews[536]) lassen sich die Metalle auf Grund ihres Verhaltens gegen Kaliumkobalticyanid in drei Gruppen einteilen; die erste Gruppe umfaßt jene Metalle, die in Säuren und Ammoniak unlösliche Niederschläge geben (es sind dies: $Hg^{\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ (in HCl löslich), $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$), die zweite jene, deren Niederschläge in Säuren unlöslich, in Ammoniak aber löslich sind ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$), die dritte jene, die überhaupt nicht gefällt werden (Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner Pb^{II}, $HgCl_2$, Sn^{II}, Sn^{IV}, Cr^{III}, Al^{III}, Pt^{IV}, Au^{III}, Zr^{IV}, Ti^{IV}, Mo^{VI}). Nach Benedetti-Pichler[1349]) ist das Fällungsverfahren mit Kaliumkobalticyanid aus salpetersaurer Lösung zum Mikronachweis verschiedener Metalle, insbesondere von Zink und Wismut, und auch zur Durchführung von Mikrotrennungen geeignet. Czaporowski und Wierciński[1782]) arbeiteten Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Ag, Hg, Cu auf Grund der Fällung als Kobalticyanide aus.

Über die Wirksamkeit einzelner Metallkobalticyanide als halbdurchlässige Membran vgl. Walden[397]).

Die einzelnen Kobaltihexacyanide.

Kobalticyanwasserstoffsäure, Hexacyanokobaltisäure, $H_3Co(CN)_6$, ist wasserfrei und als Hydrat bekannt.

Die wasserfreie Säure bildet sich beim isothermen Abbau der Alkoholate als hygroskopische Masse (vgl. S. 448).

Die wasserhaltige Säure, welche nach Czaporowski, Wierciński[1782]) die Zusammensetzung $H_3Co(CN)_6 \cdot 5\ H_2O$ besitzt, wird erhalten, indem man das Kupfersalz (S. 452) mit H_2S (Zwenger[52]), Soenderop[518])) oder das Silbersalz (S. 452) mit HCl (Fischer, Benzian[580])) zerlegt und die erhaltenen Lösungen durch Eindampfen zur Kristallisation bringt. Von $K_3[Co(CN)_6]$ aus gelangt man zu der freien Säure, indem man dessen konzentrierte Lösung mit Salpeter- oder Schwefelsäure erwärmt, KNO_3 bzw. K_2SO_4 mit Alkohol ausfällt und das Filtrat eindampft (Zwenger[52]), Soenderop[518])), oder indem man in die gesättigte Lösung des Salzes HCl-Gas einleitet, den Niederschlag der unreinen Säure in Alkohol löst und die Lösung einengt (Czaporowski, Wierciński[1782])). Nach Baeyer und Villiger[581]) kann die Säure schließlich durch Zerlegen der Cineolverbindung (S. 449) mit Wasser, Entfernen des Cineols durch Ausäthern oder durch Vakuumdestillation und Einengen der wäßrigen Lösung gewonnen werden.

Eigenschaften: $H_3Co(CN)_6 \cdot 5\ H_2O$ bildet kleine, farblose, faserige Nadeln, die an der Luft zerfließen. Im Vakuum über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 100° verlieren sie Wasser und haben dann die Zusammensetzung $H_3Co(CN)_6 \cdot H_2O$. Über 100° entweicht HCN, die Masse färbt sich gelb, bei 190° grün, dann blau und schließlich tritt unter Funkensprühen Verkohlung ein (Zwenger[52])).

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, in Äther unlöslich. Verdünnte Mineralsäuren, konzentrierte Salpetersäure oder Königswasser bewirken selbst bei anhaltendem Erhitzen keine Zersetzung, konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme unter Entwicklung von CO, CO_2, SO_2 und Hinterlassung von Ammoniumsulfat und Kobaltsulfat. Zwischenprodukte dieser Reaktion vgl. S. 455, 458.

Die wäßrige Lösung der Kobalticyanwasserstoffsäure, welche auch hergestellt werden kann, indem man 3 g $K_3[Co(CN)_6]$, 9 g H_2O und 9 g konz. HCl-Lösung zusammenbringt und von dem ausgeschiedenen KCl abfiltriert (Baeyer, Villiger[561]), Wagener, Tollens[665])), ist eine sauer reagierende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche aus Karbonaten CO_2 frei macht, mit unedlen Metallen

(Fe, Zn) Wasserstoff entwickelt (Zwenger[52])) und sich gegen Phenolphthaleïn scharf dreibasisch titrieren läßt (Hölzl u. Mitarbb.[1620])). Nach Zwenger zersetzt sich die Lösung selbst beim Kochen nicht oder nur wenig, nach Czaporowski und Wierciński[1782]) tritt dagegen schon bei 50° Zersetzung ein. Am Licht wird die verdünnte (m/30-)-Lösung unter Gelbfärbung zersetzt[1782]). Ionenreaktionen s. S. 446.

Verbindungen der Kobalticyanwasserstoffsäure mit Alkoholen, Äthern etc.

Methylalkoholate:

$H_3Co(CN)_6 \cdot 2\,CH_3OH$ (aufzufassen als sekundäres Methoxoniumsalz $(CoCy_6)H\,.\,(CH_3OH_2)_2$), wird beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Lösung von H_3CoCy oder $H_3CoCy \cdot 3\,C_2H_5OH$ in Methylalkohol erhalten. Auch bei —40° entsteht keine alkoholreichere Verbindung (Hölzl, Meier-Mohar, Viditz[1619]), Hölzl[1784])).

Weiße Kristalle, die bei höherer Temperatur verwittern und bei anhaltendem, vorsichtigem Trocknen in die freie Kobalticyanwasserstoffsäure übergehen. Dampftensionen p:

t =	—10	0	10	20	25	30	° C
p =	10,0	21,0	37,5	60,0	76,0	94,0	mm Hg

Die Verbindung ist hiernach innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls beständig.

Löslichkeit L in absolutem Methylalkohol (L = g $H_3CoCy \cdot 2\,CH_3OH$/100 cm³ Lösung):

t =	0	25	45	65	° C	Bodenkörper
L =	35,8	60,4	80,5	120,0		$H_3Co(CN)_6 \cdot 2CH_3OH$

Bei höherer Temperatur zersetzen sich die methylalkoholischen Lösungen rasch. Es tritt Veresterung der Kobalticyanwasserstoffsäure ein, die durch geringe Wassermengen beschleunigt wird. Die entstehenden Verbindungen, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit als rötliche oder violette Niederschläge ausfallen, besitzen saure Eigenschaften. Ihre Zusammensetzung ist sehr verwickelt. Hölzl faßt sie als mehrkernige isonitril- und wasserhaltige Cyanokomplexe mit sechszähligem Kobalt auf und gibt eine Reihe von Konstitutionsformeln an, wegen derer auf die Originalarbeit verwiesen sei.

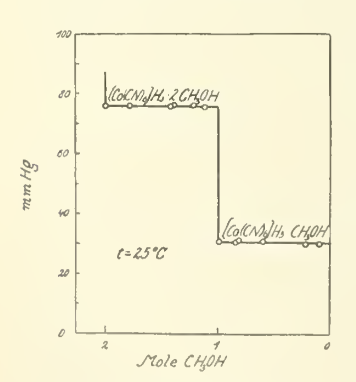


Fig. 135. Abbau von $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2\,CH_3OH$ bei 25° C.

Durch Wasser wird $H_3CoCy_6 \cdot 2\,CH_3OH$ in die Komponenten zerlegt.

Isothermer Abbau: In Fig. 135 ist die Dampfdruckisotherme von 25° dargestellt. Man sieht, daß $H_3CoCy_6 \cdot 2\,CH_3OH$ zunächst in $H_3CoCy_6 \cdot CH_3OH$ übergeht, das sich dann ohne Zwischenstufen in H_3CoCy_6 umwandelt.

$H_3Co(CN_6) \cdot CH_3OH$ (aufzufassen als primäres Methoxoniumsalz, $(CoCy_6)H_2\,(CH_3OH_2)$) wird, wie angegeben, beim Abbau der Dimethylalkoholverbindung erhalten. Dampftensionen p:

t =	—10	0	10	20	25	30	° C	
p =	1,0	4,0	10,0	21,0	30,0	41,0	mm Hg	(Hölzl[1784])).

Äthylalkoholate:

$H_3Co(CN)_6 \cdot 3\,C_2H_5OH$ (aufzufassen als tertiäres Äthoxoniumsalz $(CoCy_6) \cdot (C_2H_5OH_2)_3$) entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine absolut äthylalkoholische Lösung von H_3CoCy_6 als farbloser, kristallinischer, nicht hygroskopischer Niederschlag (Hölzl[1619, 1784])).

Löslichkeit L in Äthylalkohol ($L = H_3CoCy \cdot 3\,C_2H_5OH/100$ ccm Lösung):

t =	0	25	45	55	65	75 ° C	Bodenkörper
L =	2,47	3,99	6,29	7,27	9,50	12,68	$H_3Co(CN)_6 \cdot 3C_2H_5OH$

Die Lösung ist etwas beständiger als die des Methylalkoholates in Methylalkohol; doch verändert auch sie sich bei höherer Temperatur sehr weitgehend, wobei ähnliche Erscheinungen zu beobachten sind wie in den Lösungen der Methylalkoholverbindung (vgl. oben).

Isothermer Abbau: Fig. 136 enthält die Isothermen von 25° und 40°, die beide zeigen, daß beim Abbau des Trialkoholates zwei alkoholärmere Verbindungen entstehen, nämlich $H_3CoCy_6 \cdot 2\,C_2H_5OH$ ($= (CoCy_6)H \cdot (C_2H_5OH_2)_2$) und $H_3CoCy_6 \cdot C_2H_5OH (= (CoCy_6)H_2 \cdot (C_2H_5OH_2))$ (Hölzl, Schinko[1784])).

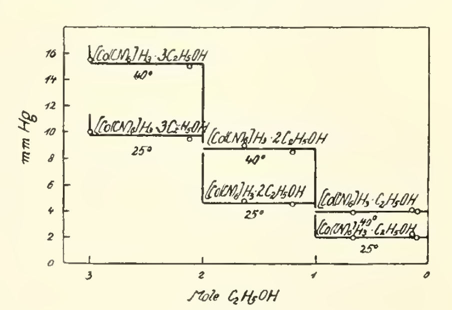


Fig. 136.
Abbau von $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3\,C_2H_5OH$ bei 25 und 40° C.

Propylalkoholate: Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die n-propylalkoholische Lösung von $H_3Co(CN)_6$ erhält man das tertiäre Salz $H_3Co(CN)_6 \cdot 3\,C_3H_7OH = [Co(CN)_6](H_2OC_3H_7)_3$. Durch isothermen Abbau bei 0° bis 40° lassen sich daraus $H_3Co(CN)_6 \cdot 2\,C_3H_7OH$ und $H_3Co(CN)_6 \cdot C_3H_7OH$ gewinnen. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei den Verbindungen mit C_2H_5OH (Hölzl und Mitarb.[1619, 1982])).

Borneolverbindung, $H_3Co(CN)_6 \cdot 2\,C_{10}H_{18}O$ (Baeyer, Villiger[561])), nach Hölzl, Meier-Mohar, Viditz[1619])) als sekundäres Oxoniumsalz, $(CoCy_6)H \cdot (H \cdot OC_{10}H_{18})_2$, aufzufassen.

Benzaldehydverbindung (Zusammensetzung nicht festgestellt) dünne Prismen, die sich beim Trocknen rot färben (Baeyer, Villiger[561])).

Cineolverbindung (Zusammensetzung nicht festgestellt), farblose Kristallnadeln, die durch Wasser in die Bestandteile zerlegt werden (vgl. auch S. 447) (Baeyer, Villiger[561, 581])).

Weiter wurden von Baeyer und Villiger[561]) Verbindungen mit Äthyläther, farblose Nadeln, Diisoamyläther, $H_3CoCy_6 \cdot C_{10}H_{22}O \cdot 2\,H_2O$, weißes Pulver, Campher, $H_3CoCy_6 \cdot 2\,C_{10}H_{16}O \cdot 2\,H_2O$, weiße Nädelchen, Dimethylpyron, rhombische Täfelchen, hergestellt.

Verbindungen mit Trimethyl-, Triäthyl-, Triphenylphosphinoxyd vgl. Pickard, Kenyon[666]).

Ester der Kobalticyanwasserstoffsäure wurden von Bolser, Richardson[890]), Hartley[927]), Hölzl, Meier-Mohar, Viditz[1620]) hergestellt. Sie entstehen z. T. aus alkoholischen Lösungen von $H_3Co(CN)_6$, wie bereits angegeben, z. T. durch Umsetzung von $Ag_3Co(CN)_6$ mit Alkyljodid. Hölzls Auffassung über die auf dem ersten Wege entstehenden Produkte ist bereits oben (S. 448) mitgeteilt. Der Methyl-

Literatur S. 508.

ester aus $Ag_3Co(CN)_6$ wurde von Hartley in 2 isomeren Formen erhalten. Vgl. hierzu die Ester des $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$, Bd. IV, 3, 2 B. 485 ud 543.

Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure

$Na_3Co(CN)_6 \cdot 2\,H_2O$ wird durch Neutralisieren der Kobalticyanwasserstoffsäure mit Na_2CO_3 (Zwenger[52]), oder durch Umsetzung zwischen Bariumkobalticyanid und Natriumsulfat (Weselsky[181])) dargestellt.

Lange, farblose, durchsichtige Nadeln[52]), große Kristalle[181]) des monoklinen Systems, a:b:c = 1,7663:1:0,4349, $\alpha = 78^0 33'$ (Ditscheiner[181a])), in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Wird bei 100⁰ allmählich wasserfrei, bei höherer Temperatur tritt unter teilweiser Zersetzung Schmelzen zu einer dunkel gefärbten Masse ein[52]).

Bei niederer Temperatur scheinen höhere Hydrate des Salzes zu existieren[52]).

Kalium-Kobalticyanid, $K_3[Co(CN)_6]$

Darstellung. $K_3Co(CN)_6$ wird erhalten, indem man $Co(CN)_2$ in überschüssigem Kaliumcyanid löst, die tief rote Lösung von $K_4Co(CN)_6$ einige Zeit im Sieden erhält, bis die sich unter Wasserstoffentwicklung und Gelbfärbung vollziehende Umwandlung $2\,Co(CN)_6'''' + 2\,H^\cdot \rightarrow 2\,Co(CN)_6''' + H_2$ beendet ist, und dann zur Kristallisation einengt (Gmelin[14a]), Zwenger[52]), Benedetti-Pichler[1349])). Statt von Kobaltocyanid auszugehen, kann man auch eine Lösung von $CoCO_3$ in Essigsäure oder eine essigsaure Kobaltchloridlösung mit Kaliumcyanid umsetzen, die Oxydation des $Co(CN)_6''''$ durch Durchleiten von Luft beschleunigen und dann wie vor weiter verfahren (Christensen[294]), Soenderop[518]), Willand, James[970]), Szegö, Ostinelli[1642])).

Eigenschaften

Das Kaliumkobalticyanid bildet farblose [52, 1261, 1349, 1642]), mitunter gelbstichige bis hellgelbe [29, 52, 198]) 4—6 seitige Prismen[198]) (Nädelchen[1442])), die nach Topsøe[198]) dem monoklinen System angehören. Sie sind isomorph mit $K_3Fe(CN)_6$ (Gmelin[14a]), Handl[116]); vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 B 544). Achsenverhältnis a:b:c = 1,2861:1:0,8093, $\beta = 90^0 16{,}5'$. Die Kristalle sind ausgezeichnet nach (100) spaltbar. Dichte D = 1,913 (Topsøe[198])), D = 1,906 (Boedeker[118])), $D^{25}/_{4^0} = 1{,}878$ (Biltz, Eschweiler, Bodensiek[1442])), = 1,997 (Rây, Chackrabarty[1962])).

Das Salz ist diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität bei 25⁰ beträgt $\chi \cdot 10^6 = -0{,}37$ (Biltz[1442])), —0,40 (Szegö, Ostinelli[1642])), vgl. auch Rây, Bhar[1495]).

In Wasser ist das Kaliumkobalticyanid sehr leicht löslich[52, 1349]); die Löslichkeit in Alkohol ist gering. 1 g $K_3Co(CN)_6$ benötigt 7500 g Alkohol (87—88%) von 20⁰ zur Auflösung (Birk[1505])).

Beim Erhitzen unter Luftabschluß schmilzt das Salz unter Zersetzung zu einer dunkelolivengrünen Masse, bei weiterem Erhitzen tritt Verkohlen ein (Zwenger[52])).

Kochen mit konzentrierter Salpetersäure liefert Kaliumkobaltokobalticyanide (S. 465), nach Fleurent[480]) soll dabei die Bildung eines Nitroso-pentacyanids stattfinden, vgl. S. 462. Konzentrierte (80%ige) Schwefelsäure zersetzt beim Erhitzen annähernd nach der Gleichung:

$2\,K_3Co(CN)_6 + 11\,H_2SO_4 + 13\,H_2O = 3\,K_2SO_4 + 6\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,CoSO_4 + $ $+ 11\,CO + CO_2$. Mit verdünnter Schwefelsäure (30%) erfolgt bei langem Kochen

am Rückflußkühler Abspaltung von HCN in einer Ausbeute, die etwa der Gleichung: $2\,K_3Co(CN)_6 + 6\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = 3\,K_2SO_4 + 2\,CoSO_4 + NH_4HSO_4 + 11\,HCN + CO_2$ entspricht (Bassett, Corbet[1209])). Es werden hier ähnliche Verhältnisse wie bei $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ (vgl. Bd. IV, 3, 2, B. 476, B 540) vorliegen.

Wäßrige Lösung von $K_3Co(CN)_6$ ist farblos bis schwach gelblich gefärbt.

Der *osmotische Druck* P in Atm. beträgt nach Adie[381b]) im Mittel der bei 15—19° ausgeführten Messungen für Lösungen mit C Molen Salz im Liter:

C =	0,00624	0,01250	0,025	0,0325	0,0375	0,05
P =	0,514	0,91	1,74	2,17	2,49	3,37

Berkeley, Hartley[973b]) fanden für C = 0,165: P = 8,61.

Gefrierpunkte der Lösung sind in der folgenden Tabelle enthalten:

g $K_3Co(CN)_6$ in 100 g H_2O	Mole $K_3Co(CN)_6$ in 1000g H_2O	Gefrier-temperatur	i	k	Autor
16,61	0,5003	—2,345	2,48		Kistiakowsky[358])
8,285	0,2495	—1,255	2,66		
4,069	0,1226	—0,685	2,88		
2,008	0,06048	—0,3485	3,05		
3,323	0,1000	—0,585	3,13	4,0	Burrows[1161])
1,662	0,050	—0,320	3,42	4,3	
0,831	0,025	—0,170	3,64	4,4	

i ist der van't Hoffsche Koeffizient, k (gegeben durch die Beziehung $i = 1 + (k - 1)\,\alpha$) ist die Zahl der Ionen, in welche das Mol zerfällt. Wie man sieht, ist k nahe gleich 4, das Salz dissoziiert also entsprechend der Gleichung $K_3Co(CN)_6 = 3\,K^{\cdot} + [Co(CN)_6]'''$. Ein merklicher Zerfall des Komplexions findet nicht statt.

Robertson, La Mer[1842]) stellten zur Überprüfung der neuen Theorien der Lösungen Präzisionsmessungen der Gefrierpunktserniedrigung an sehr verdünnten $K_3[Co(CN)_6]$-Lösungen an. In der folgenden Tabelle ist mit m die Konzentration der Lösungen in Millimolen pro Liter, mit $-\Delta t$ die Gefrierpunktserniedrigung in ° C bezeichnet. Wenn mehrere Messungen vorliegen, ist das und Mittel aus den Einzelbeobachtungen angeführt:

m =	0,2973	0,4955	0,5000	0,6937	1,000	2,973	4,955
$-\Delta t \cdot 10^3$ =	2,089	3,453	3,506	4,819	6,741	19,29	31,61

Absorptionsspektrum, Ramaneffekt vgl. S. 445.

Elektrisches Leitvermögen: Tab. 180 (S. 452) enthält Werte für die Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 25° nach Messungen von Kistiakowsky[358]), Walden[525]) Burrows[1161]).

Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert; sie zeigen, daß die Messungen von Kistiakowsky und Walden befriedigend übereinstimmen, die von Burrows erhaltenen Werte sind kleiner.

Für die molare Leitfähigkeit μ bei 30° fand Dhar[863]):

v =	98	196	392	1176	3528	10584	Liter/Mol.
μ_{30^0} =	408,3	451,6	466,7	490,0	532,9	535,5	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Alle diese Messungen sprechen dafür, daß ein Zerfall des $[Co(CN)_6]'''$-Komplexes in wäßriger Lösung nicht eintritt.

Literatur S. 508.

Tabelle 180

Äquivalentleitvermögen Λ_{25° in rez. Ω von $K_3Co(CN)_6$-Lösungen

v l/Äq.	Kistiakowsky	Walden	Burrows	v l/Äq.	Kistiakowsky	Walden	Burrows
3,33			105	259,3	152,6	151,6*	
6,67			111	506,5	156,4	156,5*	
13,33			117	512		156,7	
26,67			126	853,3			150
32		129,9		1008	160,8	161,2*	
53,3			132	1024		161,9	
64		137,3		1706,7			150
106,7			138	5540	167,4		
109,5	144,4	143,3*		13020	169,9		
128		145,5		25580	172,3		
213,3			144	50780	170,8		
256		151,5		∞		171,6	150,3

Hydrolyse vgl. S. 446.

$(NH_4)_3[Co(CN)_6]$, nach Weselsky[181]) wasserfrei, nach Zwenger[52]) mit 0,5 H_2O kristallisierend, wird durch Neutralisation der Kobalticyanwasserstoffsäure mit Ammoniak (Zwenger[52])) oder durch Umsetzung zwischen Bariumkobalticyanid und Ammoniumsulfat (Weselsky) erhalten.

Nach Zwenger farblose durchsichtige, vierseitige Tafeln, nach Weselsky gelbstichige große Kristalle, isomorph mit $K_3Co(CN)_6$ und mit diesem im wechselnden Verhältnissen Mischkristalle bildend. Das Salz läßt sich unzersetzt bis 100° erhitzen, bei 225° entweichen NH_4CN und $(NH_4)_2CO_3$ unter Zurücklassung eines blauen Rückstandes. Bei höherer Temperatur Schwarzfärbung. In Wasser ist das Salz sehr leicht, in Alkohol wenig löslich (Zwenger[52]), vgl. auch Soenderop[518])).

$Cu_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 7\ H_2O$, aus neutraler Lösung gefällt, blauer Niederschlag, der bei 240° 5 Mole H_2O verliert, in Wasser und Säuren unlöslich (Zwenger[52])). Aus verdünnter Salpetersäure scheidet sich das Kupfersalz in Form von sehr kleinen quadratischen bläulichweißen Mikrokristallen ab (Benedetti-Pichler[1349])). Über die Wirksamkeit als halbdurchlässige Membran vgl. Walden[397]).

$Ag_3[Co(CN)_6]$ fällt aus neutraler Lösung als weißer, käsiger, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag (Zwenger[52])). Aus schwach salpetersaurer Lösung entstehen Mikrokristalle in Form von Rhomben, Quadraten, Sechsecken oder Prismen (Benedetti-Pichler[1349])).

Über die Anwendung der Reaktion zwischen K_3CoCy_6 und $AgNO_3$ zur Trennung von Kobalt und Nickel vgl. Sanchez[760b]), Großmann[760c]).

$Tl_3[Co(CN)_6]$, durch Eindampfen der Lösung von $Co(OH)_2$ und Tl_2O in HCN (Fronmüller[241])), oder durch Neutralisieren von $H_3[Co(CN)_6]$ mit TlOH (Fischer, Benzian[580])) gewonnen, bildet schwach gelbliche Kristalle. 100 T. Wasser lösen bei 0° 3,6, bei 9,5° 5,9, bei 19,5° 10 Teile Salz[241]). In 50%igem Alkohol heiß ziemlich leicht, kalt fast gar nicht löslich, daher aus diesem Alkohol umkristallisierbar[580]).

$Ca_3[Co(CN)_6]_2$ scheint bisher nur in Lösung erhalten zu sein[181]).

$Sr_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 20\ H_2O$, große, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Weselsky[181])), isomorph mit $Ba_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 20\ H_2O$ (Ditscheiner[181a])).

$Ba_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 20\ H_2O$ (nach Zwenger[52]) mit 22 H_2O kristallisierend) wurde von Zwenger[52]) aus $H_3Co(CN)_6$ und $BaCO_3$, von Weselsky[181]) und Schu-

ler[253]) aus $CoSO_4$ (1 Mol), $BaCO_3$ (2 Mole) und überschüssigem HCN gewonnen (vgl. auch Barbieri[1616])).

Nach Zwenger[52]) farblose, durchsichtige Prismen, nach Weselsky licht gelbliche Kristalle, prismatisch, b:a:c = 1:0,88993:x (Ditscheiner[181a])). In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Bei 100° werden 16 Mole Wasser abgegeben, bei höherer Temperatur wird das Salz wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung (Zwenger[52])).

$Ba_3[Co(CN)_6]_2 \cdot Ba(OH)_2 \cdot 17\,H_2O$, scheidet sich aus einer mit $Ba(OH)_2$-Lösung versetzten $Ba_3[Co(CN)_6]_2$-Lösung beim Verdunsten im Vakuum in Form von großen schwach gelblichen Kristallen ab, die schon durch die Kohlensäure der Luft in $BaCO_3$ und $Ba_3[Co(CN)_6]_2$ zerlegt werden (Weselsky[181])). Nach Ditscheiner[181a]) ist das Salz rhomboedrisch.

$Zn_3[Co(CN)_6]_2$ entsteht wasserfrei aus dem folgenden Hydrat als weißes Pulver, $D^{25^0}/_{4^0} = 1,486$[1442]).

$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12\,H_2O$ wird nach Fischer, Cuntze[582]) als amorphes weißes Pulver erhalten, wenn man stark verdünnte $ZnCl_2$-Lösung heiß mit der unzureichenden Menge $K_3[Co(CN)_6]$ fällt und den Niederschlag mit viel heißem Wasser kaliumfrei wäscht. Aus salpetersaurer Lösung scheidet sich das Zn-Salz (das aber nicht analysiert wurde) in mikroskopischen quadratischen Platten aus (Benedetti-Pichler[1349])). Verdünnte Säuren greifen das Salz nicht an. Konzentrierte Salzsäure löst, beim Verdünnen fällt das Salz unverändert wieder aus. Bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure tritt Zersetzung ein, in Ammoniak, NH_4Cl und Alkalilaugen ist das Salz löslich (Fischer, Cuntze[582])). Beim Glühen des Salzes bildet sich Rinmans Grün. Über die Anwendung dieser Reaktion zum Mikronachweis des Zinks vgl. Benedetti-Pichler[1349]). Zur potentiometrischen Titration des Zinks ist die Fällung als Zinkkobalticyanid nicht geeignet (Czaporowski, Wierciński [1782])).

Zinkammin-kobalticyanide kristallisieren nach Fischer, Cuntze[582]) aus der Lösung von $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ in Ammoniak bei Zusatz von Alkohol oder beim Eindunsten der Lösung. Die Salze sind weiß, pulverförmig und enthalten auf 1 Mol $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 5—10 Mole NH_3 und 0—9 Mole H_2O.

$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 7,5\,H_2O$ fällt analog dem Zinksalz aus neutraler Lösung als weißes amorphes Pulver (Fischer, Cuntze[582])), aus salpetersaurer Lösung in Form von farblosen, quadratischen Mikrokristallen (Benedetti-Pichler[1349])). Im Vakuum über Schwefelsäure werden 2,5 Mole H_2O abgegeben. Das chemische Verhalten entspricht dem des Zinksalzes, nur ist das Cadmiumsalz in Alkalilauge unlöslich, bzw. wird es durch Lauge zersetzt (Fischer, Cuntze[582])). Über die Wirksamkeit als halbdurchlässige Membran vgl. Walden[397])).

Cadmiumammin-kobalticyanide werden wie die entsprechenden Zinkverbindungen dargestellt. Die Cadmiumsalze enthalten auf 1 Mol $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ 4—9 Mole NH_3 und 0—3 Mole H_2O (Fischer, Cuntze[582])).

$Hg^I_3[Co(CN)_6]$, weißer flockiger Niederschlag[536, 1349]).

$Hg^{II}_3[Co(CN)_6]_2$ wurde von Soenderop[518]) durch Neutralisieren einer Lösung von $H_3[Co(CN)_6]$ mit HgO und Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure oder auch beim Erhitzen von gesättigter $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung mit frisch bereitetem HgO erhalten. Wie schon Gauhe[160a]) beobachtete, wird $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung beim längeren Kochen mit HgO zersetzt. Nach Soenderop[518]) tritt nach einiger Zeit Farbenumschlag von gelb in helles Grün ein; die vorher neutrale Lösung wird stark alkalisch und enthält nun $Hg_3[Co(CN)_6]_2$, das beim Abkühlen ausfällt.

Literatur S. 508.

1%ige Mercurinitratlösung gibt mit $K_3[Co(CN)_6]$ eine aus langen feinen Nadeln bestehende Kristallfällung. $HgCl_2$ verhält sich abweichend (Benedetti-Pichler[1349]).

$Hg_3[Co(CN)_6]_2$ bildet lange weiße, glänzende Nadeln, es ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther unlöslich; die wäßrige Lösung ist unbeständig, wird aber durch KCN stabilisiert. Beim Kochen mit HgO wird sie unter Bildung von $Hg(CN)_2$, beim Versetzen mit KOH unter Fällung von $Co(CN)_2$ zersetzt[518]).

Kobalticyanide der seltenen Erden wurden von James, Willand[971]) (vgl. auch Bonardi, James[954])) aus siedend heißen Lösungen von $K_3[Co(CN)_6]$ und dem Chlorid oder Nitrat der seltenen Erde hergestellt. Gewisse Erdsalze weisen große Unterschiede in der Löslichkeit in verdünnter Salzsäure auf. Auf diese Löslichkeitsunterschiede wird ein Verfahren zur Reindarstellung von Yttriumverbindungen begründet (Trennung von Erbium, Dysprosium, Holmium usw.). Folgende schwer lösliche Salze sind rein isoliert:

$Y_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, sahnig-weißer Niederschlag, in Wasser und Salzsäure fast unlöslich (vgl. unten), heiße Alkalilauge zersetzt.

$La_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, schwerer Niederschlag, aus hexagonalen Bipyaramiden bestehend. In Wasser etwas leichter löslich als das Nd-Salz. Löslichkeit in HCl vgl. unten.

$Ce_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, weißes kristallinisches Pulver mit gelbem Stich. Löslichkeitsverhältnisse wie beim La-Salze (vgl. unten).

$Nd_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, schweres, blaßviolettes kristallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich, siedende Natronlauge zersetzt rasch. Löslichkeit in HCl vgl. unten.

$Gd_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, sehr feiner Niederschlag, Löslichkeit in HCl vgl. unten.

$Yb_2[Co(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$, weiß, kristallinisch.

1000 Teile Salzsäure von der Dichte $D_{15^0} = 1{,}050$ lösen bei 25° L Teile der folgenden Salze:

Salz von	Y	La	Ce	Nd	Gd	Yb
L	2,78	10,41	10,75	4,19	1,86	0,38

Thoriumsalz ist nur in Lösung bekannt. Th^{IV}-Lösungen geben auch in konzentriertem $K_3[Co(CN)_6]$ keinen Niederschlag[971]).

$Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot aq$, aus $H_3[Co(CN)_6]$ und $PbCO_3$[52, 253]), oder aus $CoSO_4$-Lösung und aufgeschlämmtem $PbCO_3$ durch Einleiten von HCN[253]) hergestellt, bildet perlmutterglänzende Blättchen, Nadeln, Prismen, weiß oder schwach gelblich[52, 253]) (vgl. auch Benedetti-Pichler[1349])); nach Zwenger[52]) enthält das Salz lufttrocken 4 Mole Wasser, von denen bei 100° 3 Mole abgegeben werden, nach Schuler[253]) sind ursprünglich 7 Mole H_2O vorhanden, wovon 3 Mole an der Luft abgespalten werden. Bei 180° ist das Salz wasserfrei. 1 Teil Salz löst sich bei 18° in 1,77, bei 19° in 1,63 T. Wasser[253]).

Basische Bleikobalticyanide:

$Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 6\,PbO \cdot 3\,H_2O$, weißer Niederschlag[52]).

$Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3\,Pb(OH)_2 \cdot 11\,H_2O$, kleine blaßgelbe, würfelähnliche Kristalle, in Wasser und Alkohol unlöslich[253]).

$Pb_4(OH)_5[Co(CN)_6]$, kleine farblose Prismen (Weinland, Stroh[1091a])).

$Bi[Co(CN)_6] \cdot 5\,H_2O$, aus HNO_3-saurer $Bi(NO_3)_3$-Lösung und $K_3[Co(CN)_6]$, weißer kristallinischer Niederschlag, auch gegen konzentrierte Säuren ziemlich beständig, verliert im Vakuum über H_2SO_4 1,5 Mole H_2O (Fischer, Cuntze[582]), Benedetti-Pichler[1349])).

Literatur S. 508.

Chromamminkobalticyanide: $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$, aus Luteochromsalzen $[Cr(NH_3)_6]X_3$ und $K_3[Co(CN)_6]$, aus schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung in chamoisfarbenen Nadeln, aus stark saurer Lösung in tiefgelben Prismen, in Wasser unlöslich (Jörgensen[285a]), Pfeiffer, Haimann[664a])). Trigonal, $a:c = 1:0,4943$, $\alpha = 112^0 46'$ (Steinmetz[1082a])). Spez. magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = +17,78$ (Rosenbohm[1021])), $= +16,68$ (20^0) (Welo[1461a])).

$[Cr\ en_3][Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$ (en = Äthylendiamin), aus $[Cr\ en_3]Cl_3$ und $K_3[Co(CN)_6]$, bräunlichgelbe, in Wasser unlösliche, glänzende Blättchen (Pfeiffer, Haimann[664a])). Spezif. magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = +14,64$ (Rosenbohm[1021])), $= +13,38$ bei 20^0 (Welo[1461a])).

$[Cr\ pn_3][Co(CN)_6] \cdot aq$ (pn = Propylendiamin) fällt aus $[Cr\ pn_3]J_3$-Lösung mit $K_3[Co(CN)_6]$ als gelber kristallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich (Pfeiffer, Haimann[664a])). Spez. magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = +13,43$ (Rosenbohm[1021])).

$[Cr\ hf_6][Co(CN)_6] \cdot 4\ H_2O$ (hf = Harnstoff), mattgrüner Niederschlag; 1 Liter Wasser löst 0,0008 Mole Salz bei 20^0 (Wilke-Dörfurt, Niederer[1618])).

Ferrokobalticyanid, farblose quadratische Mikrokristalle[1349, 1436]).

Ferrikobalticyanid, gelblichweiße, sehr feinkörnige Fällung[1349]), blaßbrauner Niederschlag[987]).

$Ni_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x\ H_2O$, aus H_3CoCy_6 oder K_3CoCy_6 und Nickelsalz, hellblau (Zwenger[52])), grün (Biltz[1442])) gefärbter gallertartiger Niederschlag, bei Fällung aus schwach salpetersaurer Lösung sehr kleine grünlichweise, quadratische Kristalle (Benedetti-Pichler[1349])). Das Salz ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak löslich. Bei 109^0 hält es 1—2 Mole Wasser zurück (Zwenger[52])), bei 130^0 wird es wasserfrei, rein blau gefärbt und hat dann die Dichte $D^{25^0}/_{4^0} = 1,493$ (Biltz, Eschweiler, Bodensiek[1442])). Über die Wirksamkeit als halbdurchlässige Membran vgl. Walden[397]).

$Ni_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 4\ NH_3 \cdot 7\ H_2O$, aus der Lösung von $Ni_3[Co(CN)_6]_2$ in Ammoniakwasser beim Verdunsten. Bläuliche kristallinische Schuppen[52]).

$Co_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2 \cdot x\ H_2O$ entsteht analog dem Nickelsalz oder auch beim Erwärmen von H_3CoCy_6 mit konz. Schwefelsäure, wenn man vor der völligen Zersetzung mit Wasser verdünnt (Zwenger[52])). Hellroter amorpher Niederschlag (Zwenger[52])), Miller, Matthews[536]), Haller[987])), sehr kleine quadratische Kristalle (Benedetti-Pichler[1349])). Der Niederschlag enthält lufttrocken 14 Mole Wasser, wird bei 220^0 wasserfrei und intensiv blau gefärbt, an feuchter Luft oder beim Übergießen mit Wasser unter Wasseraufnahme rasch wieder rot. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei dem Nickelsalz, konzentrierte Säuren färben infolge Wasserabspaltung blau. KOH scheidet $Co(OH)_2$ ab, HgO zersetzt nicht (Zwenger[52])). Über die Diffusionserscheinungen in einer Niederschlagsmembran von $Co_3(CoCy_6)_2$ vgl. Walden[397]).

Kobalticyanide organischer Basen

Die Salze wurden von Weselsky[181]) durch Umsetzung von $Ba_3[Co(CN)_6]_2$ mit dem Sulfat der Base, von Wagener, Tollens[665]) durch Mischen der wäßrigen Lösung von $H_3[Co(CN)_6]$ mit der freien Base oder ihrer wäßrigen Lösung hergestellt. Die auf die letzte Art gewonnenen Verbindungen sind mit Ausnahme der Chinoliniumverbindung saure Salze. Alle Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich.

Trimethylammoniumsalz: $[(CH_3)_3NH]_2H[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, weiße Mikrokristalle, die wäßrige Lösung reagiert sauer[665]).

Literatur S. 508.

Tetramethylammoniumsalze: $[(CH_3)_4N]_2H[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, weiße polarisierende Täfelchen[665]. $[(CH_3)_4N]_3[Co(CN)_6] \cdot 6{,}5\ H_2O$ kristallisiert aus Tetramethylammoniumcyanidlösung, die mit $Co(CN)_2$ warm gesättigt worden ist, beim Eindampfen. Hellgelbe, in größeren Mengen rötlich schimmernde Kristalltafeln (Claus, Merck[276b]).

Hexamethylentetrammoniumsalz: $[C_6H_{13}N_4]_2H[Co(CN)_6] \cdot 3{,}5\ H_2O$, kleine weiße Kristalle[665].

Betainiumsalz: $[C_5H_{12}O_2N]H[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, kleine weiße Kristalle[665].

Aniliniumsalz: $(C_6H_5NH_3)_3[Co(CN)_6]$, große, selten farblose, meist rauchtopasfarbene Kristalle[181], die dem rhomboedrischen System angehören[181a].

$(C_6H_5NH_3)_3[Co(CN)_6] \cdot C_6H_5NH_2 \cdot H_2O$, schwach gefärbte, ziemlich leicht zersetzliche Prismen[181].

Toluidiniumsalz: $(C_6H_4CH_3NH_3)_3[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, fast farblose salpeterähnliche Kristalle[181], schiefprismatisch, a:b:c 1,79802:1:0,68628[181a].

Aniliniumditoluidiniumsalz: $(C_6H_5NH_3)(C_6H_4CH_3NH_3)_2[Co(CN)_6] \cdot 1{,}5\ H_2O$, beryllartig gefärbte, leicht verwitternde Kristalle[181], schief prismatisch[181a].

Pyridiniumsalze: $(C_5H_6N)_3[Co(CN)_6]$, aus der alkoholischen Lösung von Äthoxoniumkobalticyanid auf Zusatz von Pyridin (Hölzl, Meier-Mohar, Viditz[1619]).

$(C_5H_6N)_3[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, weiße mikroskopische Prismen[665].

Piperidiniumsalz: $(C_5H_{12}N)_2H[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, weiße nadelige Kriställchen[665].

Chinoliniumsalz: $(C_9H_8N)_3[Co(CN)_6] \cdot 0{,}5\ H_2O$, weiße würfelähnliche Kriställchen[665].

Doppelsalze der Kobalticyanwasserstoffsäure

$(NH_4)_2Na[Co(CN)_6]$ kristallisiert aus den Lösungen der Komponenten in schwach gelblichen Kristallen (Weselsky[181]); sie sind prismatisch, a:b:c = 1:0,7440:0,7235 (Ditscheiner[181a]).

Erdalkali-Alkali-Doppelsalze hat Weselsky[181] von $Ba_3[Co(CN)_6]_2$ ausgehend hergestellt. Die Lösung dieses Salzes wird in zwei gleiche Teile geteilt und der eine Teil mit Alkalisulfat umgesetzt. Das Filtrat wird nun entweder mit dem unveränderten zweiten Teil der $Ba_3[Co(CN)_6]_2$-Lösung versetzt oder man wandelt diesen zunächst durch Zugabe von H_2SO_4 und darauffolgendes Neutralisieren mit $CaCO_3$ oder $SrCO_3$ in $Ca_3[Co(CN)_6]_2$ oder $Sr_3[Co(CN)_6]_2$ um und mischt dann mit dem vorbehandelten ersten Teil. Die aus den gemischten Lösungen beim Eindunsten ausfallenden Doppelsalze sind schwach gelb gefärbt, meist schön kristallisiert, in Wasser löslich. Nachstehend sind die Formeln der Salze und die von Ditscheiner[181a] festgestellten kristallographischen Daten angeführt:

$CaK[Co(CN)_6] \cdot 9\ H_2O$, prismatisch, a:b:c = 1:0,9298:0,5314.
$Ca(NH_4)[Co(CN)_6] \cdot 10\ H_2O$, prismatisch: a:b:c = 1:0,5762:0,5304.
$SrK[Co(CN)_6] \cdot 9\ H_2O$, prismatisch, a:b:c = 1:0,9185:0,5190, isomorph mit dem KCa-Salz.
$Sr(NH_4)[Co(CN)_6] \cdot 10\ H_2O$, prismatisch, a:b:c = 1:0,56924:0,5280, isomorph mit dem NH_4Ca-Salz.
$BaLi[Co(CN)_6] \cdot 15\ H_2O$, rhomboedrisch.
$BaK[Co(CN)_6] \cdot 11\ H_2O$, rhomboedrisch.
$Ba(NH_4)[Co(CN)_6] \cdot 11\ H_2O$, rhomboedrisch.

Zink-Alkali- und Cadmium-Alkali-Doppelsalze bilden sich beim Erhitzen von Zink- oder Cadmiumkobalticyanid mit konzentrierten Lösungen der Alkalikobalticyanide

Literatur S. 508.

im Schießofen auf 160°. Folgende Salze sind bekannt: $ZnNa[Co(CN)_6]H_2O$, quadratische Täfelchen; $ZnK[Co(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$, quadratische Blättchen; $CdNa[Co(CN)_6] \cdot H_2O$, quadratische Blättchen; $CdK[Co(CN)_6]$, sehr kleine sargdeckelähnliche Kristalle (Fischer, Cuntze[582])).

$Hg_3^{II}[Co(CN)_6]_2 \cdot 2\ Na_3[Co(CN)_6] \cdot 4\ H_2O$, gelbe, äußerst zerfließliche Kristalle, $2\ K_3[Co(CN)_6]_2 \cdot Hg_3^{II}[Co(CN)_6]_2$, kleine gelbe Kristalle, werden aus dem Lösungsgemisch der Einzelsalze erhalten (Soenderop[518])).

$K_3Tl_3[Co(CN)_6]_2$, gelblichweiße rhombische Täfelchen, in Wasser viel leichter löslich als $Tl_3[Co(CN)_6]$ (Fischer, Benzian[580])).

Blei-Alkali-Doppelsalze: K- und NH_4-Doppelsalz kristallisieren aus den heiß gesättigten Lösungen der Komponenten beim Abkühlen (Schuler[253])), Cs- und Tl-Doppelsalz werden durch Umsetzung von je 1 Mol $K_3[Co(CN)_6]$, $Pb(NO_3)_2$ und $CsNO_3$ oder $TlNO_3$ erhalten. Sie entstehen aber auch durch Einwirkung von $CsNO_3$ oder $TlNO_3$ (0,01 Mol) auf $Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 10\ H_2O$ (0,01 Mol) (Reihlen, Kummer[1617])). Folgende Salze sind bekannt:

$PbK[Co(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$, glänzende gelbliche, sechsseitige Tafeln, die bei 100° wasserfrei werden. 1 Teil Salz löst sich bei 18° in 6,4 Teilen Wasser[253]).

$PbNH_4[Co(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$, Aussehen wie bei der vorhergehenden Verbindung. 1 Teil Salz löst sich bei 19° in 8,31 Teilen H_2O[253]).

$PbCs[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, farblos, kristallin, molare Leitfähigkeit μ_{18°:

v	= 256	512	1024	2048
μ_{18°	= 244	272	301	335 ([1617]), vgl. auch S. 446).

$PbTl[Co(CN)_6] \cdot 2\ H_2O$, Eigenschaften wie beim vorhergehenden Salz[1617]).
Aniliniumtoluidinium-Doppelsalz vgl. S. 456.

Doppelsalze von Kobalticyaniden mit anderen Salzen

$Ba_3[Co(CN)_6]_2 \cdot BaCl_2 \cdot 16\ H_2O$, kristallisiert aus den Lösungen der Komponenten in Platten oder Tafeln (Weselsky[181])), die dem rhomboedrischen Kristallsystem angehören (Ditscheiner[181a])).

$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot NH_4Cl \cdot 4\ H_2O$, weiße amorphe Masse (Fischer, Cuntze[582])).

$2\ K_3[Co(CN)_6] \cdot 3\ HgCl_2$, kristallisiert aus der mit $HgCl_2$ gesättigten $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4. Weiße haarförmige Kristalle (Soenderop[518])).

$4\ K_3[Co(CN)_6] \cdot HgJ_2$, langgestreckte, seidenglänzende Täfelchen, deren wäßrige Lösung sich allmählich unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzt (Soenderop[518])).

$2\ K_3[Co(CN)_6] \cdot Hg(CN)_2$, weiße perlmutterglänzende Blättchen. Wasser zersetzt in die Bestandteile (Soenderop[518])).

$2\ (NH_4)_3[Co(CN)_6] \cdot Hg(CN)_2 \cdot H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen (Soenderop[518])).

$Pb_3[Co(CN)_6]_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 10\ H_2O$[1617]) (12 H_2O[253])) kristallisiert aus Lösungen der Komponenten oder aus Lösungen von 2 Molen $K_3[Co(CN)_6]$ und 4 Molen $Pb(NO_3)_2$ in farblosen, glasglänzenden, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslichen Kristallen. 1 Teil Salz löst sich bei 18° in 16,91 Teilen Wasser (Schuler[253])). Molare Leitfähigkeit μ_{18° der wäßrigen Lösung bei 18°:

v	= 128	256	512	1024	2048
μ_{18°	= 248	278	312	351	392

(Reihlen, Kummer[1617]), vgl. auch S. 446).

$Pb_4(OH)_2[Co(CN)_6](ClO_4)_3$, aus basischem Bleiperchlorat und $K_3[Co(CN)_6]$, weißes schweres Pulver (Weinland, Stroh[1091a])).

$Pb_5(OH)_5[Co(CN)_6](ClO_4)_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, aus stärker basischem Bleiperchlorat und $K_3[Co(CN)_6]$; weißes Pulver, das beim Erhitzen heftig explodiert (Weinland, Stroh[1091a])).

Kobalt (3)-pentacyanide

Wie bei Fe^{III} existieren auch bei Co^{III} Verbindungen, in welchen Komplexe mit 5 Cyangruppen auftreten. Hier wie dort ist die Koordinationszahl 6, neben den 5 Cyangruppen befindet sich also stets noch eine weitere Gruppe in dem Komplex. Nach der Art dieser Gruppe unterscheidet man: Aquopentacyanide $[Co(CN)_5 \cdot H_2O]''$, entsprechend den Aquoprussiverbindungen $[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]''$ bei Fe^{III}, ferner Thiosulfatopentacyanide $[Co(CN)_5S_2O_3]''''$, μ-Sulfitodekacyanide $[Co_2(CN)_{10}SO_3]''''''$, für welche Analoga bei Fe^{III} fehlen, und schließlich Nitroso-(Nitrito-)pentacyanide, für welche allerdings nur sehr unsichere Andeutungen vorliegen, während bei Eisen zahlreiche wohldefinierte Vertreter dieser Körperklasse bekannt sind.

Aquo-pentacyanide

Aquopentacyanokobaltiate sind in reinem Zustande bisher nicht dargestellt worden. Doch deuten verschiedene Erscheinungen darauf hin, daß sich der Komplex $[Co^{III}(CN)_5H_2O]''$ ($[Co^{III}(CN)_5OH]'''$?) bildet:

1. bei der photochemischen Zersetzung von $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung (vgl. S. 446),
2. bei der Hydrolyse von Thiosulfato-5-cyanid (vgl. S. 459),
3. bei der Hydrolyse von μ-Sulfito-10-cyanid (vgl. S. 462),
4. als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf $K_3[Co(CN)_6]$. Der hier entstehende weiße Körper hat ungefähr die Zusammensetzung $3\ K_3[Co(CN)_6] \cdot K_2[Co(CN)_5 \cdot H_2O)$. Ein ähnlich zusammengesetztes Produkt bildet sich bei andauernder Einwirkung von Brom auf $K_3[Co(CN)_6]$ (Bassett, Corbet[1209]), vgl. auch die gleichartig zusammengesetzten Eisenverbindungen bei Briggs[1046])).
5. Wie S. 298 angeführt, ist es möglich, daß bei den dort behandelten Reaktionen nicht Kobalto- sondern Kobalti-aquopentacyanide entstehen.

Nach Rây und Maulik[1785]) sind die gelösten Aquopentacyanokobaltiate dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Alkalilauge in Kobaltihydroxyd, das ausfällt, und in Hexacyanokobaltiat, das gelöst bleibt, zerlegt werden.

Thiosulfato-pentacyanide $M^I_4[(CN)_5CoS_2O_3]$

Die Säuren $H_4[(CN)_5CoS_2O_3]$ und ihre Salze wurden von Rây und Mitarbeitern[1437, 1785, 1786]) aufgefunden und näher untersucht. Die Verbindungen existieren in zwei isomeren Formen, für welche folgende Konstitutionsformeln angenommen werden: Normalsäure $H_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot O \cdot S_2O_2]$, Isosäure $H_4[(CN)_5Co \cdot S \cdot SO_3]$. In einem Fall ist also der Thiosulfatrest durch Sauerstoff, im anderen Fall durch Schwefel mit dem Kobaltatom verbunden. Der Thiosulfatrest ist einortig.

Die Normalverbindungen sind in Lösung gelb bis orange gefärbt. Die Beweglichkeit des Komplexions bei 25° (aus der Leitfähigkeit der Lösung des Kalium-

salzes berechnet) beträgt 93,0 rez. Ohms für 1 Äquiv. $^1/_4$ $[Co(S_2O_3)(CN)_5]''''$ (Rây, Chackrabarty[1962]).

Die Thiosulfato-pentacyanide sind diamagnetisch.

Die angesäuerten Lösungen zerfallen beim Kochen unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Die Lösung der Isosäure (Darst. s. unten) ist in der Kälte gelb bis orangerot gefärbt und wird beim Erhitzen dunkelrot. Beim Kochen gibt sie dauernd Schwefelwasserstoff ab, während sich in der Flüssigkeit Sulfat anreichert. SO_2 wird nur in untergeordneter Menge entwickelt. Die Zerfallreaktionen beim Kochen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

Normalsäure: $$H_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot O \cdot S_2O_2] + H_2O = H_2[(CN)_5 \cdot Co \cdot OH_2] + HO \cdot \underset{\underset{S}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} \cdot OH$$

$$HO \cdot \underset{\underset{S}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} \cdot OH = S + H_2SO_3$$

Isosäure: $$H_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot S \cdot SO_3] + H_2O = H_2[(CN)_5 \cdot Co \cdot OH_2] + HO \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} \cdot SH$$

$$HO \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} \cdot SH = H_2S + SO_3 \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} H_2S + H_2SO_4 \\ \rightarrow H_2O + SO_2 + S \end{cases}$$

Die Lösungen der Normal- und der Isoverbindungen geben weder die Reaktionen auf Kobaltion, noch auf Cyan- oder Thiosulfation, dagegen zeigen sie charakteristische Fällungsrekationen mit Schwermetallsalzen, entsprechend der folgenden Zusammenstellung:

Fällendes Metallsalz	Normalsäureanion	Isosäureanion
$AgNO_3$	hellgelber, gelatinöser N., wird b. Kochen mit Wasser braun, in NH_3 lösl.	braunorangefarbener, b. Kochen mit H_2O dunkler werdender N., in NH_3 lösl.
$CuSO_4$	hellgrüner N., in NH_3 lösl.	schmutzig grünbrauner N., in NH_3 lösl.
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	Cremefarbiger, schwerer, körniger N., in verd. Essigs. lösl.	hell rotbrauner N., unlöslich in starker Essigs.
$MnCl_2$	Bei Raumtemp. keine Fällung, beim Kühlen kristallin. N.	hellbrauner N., unlösl. in heißen verd. Säuren
$HgCl_2$	bei Raumtemp. keine Fällung, beim Erhitzen hellgelber, körniger N.	hellbrauner N., beim Erhitzen cremefarbig
$NiSO_4$	blaßgrüner, gelatinöser N., unlösl. in verd. H_2SO_4, lösl. in NH_3	schmutzigbrauner N., unlösl. in verd. H_2SO_4, lösl. in NH_3
$ZnSO_4$, $CdSO_4$	hellgelber, wenig lösl. N.	brauner N., unlösl. in verd. H_2SO_4
$Co(NO_3)_2$	rosa gelatinöser N.	orangegelber, gelatinöser N.

Die freien Säuren sind, wie die nachstehenden Gefrierpunktsbestimmungen zeigen, in wäßriger Lösung etwa so stark dissoziiert, wie die Schwefelsäure:

Literatur S. 508.

g Säure in 100 g Wasser	Mole Säure in 1000 g Wasser	Gefrier-temperatur	i	Diss.-Grad $\alpha = \frac{i-1}{4}$
		Lösung der normalen Säure		
3,541	0,1161	—0,91	4,236	0,809
1,7705	0,05805	—0,46	4,284	0,821
		Lösung der Isosäure		
0,5623	0,01843	—0,14	4,105	0,7763
1,1226	0,0368	—0,28	4,11	0,7775
1,619	0,05308	—0,402	4,066	0,7665

Entsprechend der starken Dissoziation geben die Lösungen der Säuren mit unedlen Metallen (Zn, Mg, Fe) heftige H_2-Entwicklung, sie zersetzen Karbonate stürmisch usw.

Nacnstehend weitere Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze.

Normalsäure und ihre Salze

Die Säure selbst ist nur in Lösung bekannt. Man erhält sie durch Behandeln der Paste des basischen Bleisalzes mit H_2S. Gelb bis orangefarbene, stark saure Flüssigkeit.

$K_4[Co(CN)_5S_2O_3]$. Zur Herstellung wird fein gepulvertes Thiosulfatopentaminkobaltichlorid mit starker KCN-Lösung behandelt, die erhaltene tief orangefarbene Lösung wird filtriert, mit Eiswasser gekühlt und mit Alkohol gefällt:

$$[S_2O_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl + 5\ KCN = K_4[(CN)_5Co \cdot S_2O_3] + KCl + 5\ NH_3.$$

Hellgelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Rây[1437]). Dichte $D^{25}/_{4^0} =$ 2,089, Mol.-Vol. 218,9 (Rây, Chackrabarty[1962])). Spez.magnet. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = -0{,}362$ (25⁰) (Rây, Bhar[1495])). Molare Leitfähigkeit μ_{20^0} nach Rây[1437]):

v	= 148,9	297,8	595,6	1191,2	(Liter/Mol)
μ_{20^0}	= 386,9	416,2	483,2	567,6	(rez. Ohms)

Äquivalent-Leitfähigkeit λ_{25^0} nach Rây, Chackrabarty[1962]) (1 Äquiv. = $K_4[Co(CN)_5(S_2O_3)]$:

v (Liter/Äquiv.)	= 16	32	64	128	256	512	1024
λ_{25^0} (rez. Ohms)	= 96,6	114,1	121,3	136,1	145,9	151,7	153,9

Aus den vorstehenden Werten berechnet sich $\lambda_\infty = 167{,}6$ rez. Ω.

$Na_4[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 2\ H_2O$, Darstellung analog dem Kaliumsalz, nur wird statt KCN NaCN verwendet. Hellgelbe, sehr hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle. Im Vakuum über H_2SO_4 werden $^3/_4$ Mole H_2O abgegeben (Rây, Maulik[1785])).

$(NH_4)_4[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 0{,}5\ H_2O$, aus dem basischen Bleisalz und konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung. Feine, glänzende, hellgelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Kristallplatten, die im Vakuum wasserfrei werden[1785]). Spez. magn. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = -0{,}372$ (Rây, Bhar[1495])).

$Rb_4[Co(CN)_5S_2O_3]$, $Cs_4[Co(CN)_5S_2O_3]$, gelbe Kristalle[1785]). Spez. magn. Suszept. $\chi \cdot 10^6 = -0{,}546$ (Rb-Salz), $= -0{,}299$ (Cs-Salz) (Rây, Bhar[1495])).

$Tl_4[Co(CN)_5S_2O_3]$, seidenglänzende Kristallplatten, in kaltem Wasser wenig,

Literatur S. 508.

in heißem merklich löslich[1785]). Spez. magnet. Suszept. $\chi \cdot 10^6 = -0{,}181$ (Rây, Bhar[1495])).

$Li_4[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 4\,H_2O$, hellgelbe, außerordentlich hygroskopische Kristalle, in 90%igem Alkohol löslich[1785]).

Aus der Lösung der freien Säure und den Metallkarbonaten werden folgende Salze gewonnen: $Mg_2[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 9{,}5\,H_2O$, gelbe kristallinische Masse, in Wasser unter geringer Abscheidung von $Mg(OH)_2$ löslich, $Ca_2[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 8\,H_2O$, hellgelbe kristallinische Masse, $Sr_2[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 3{,}5\,H_2O$, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Kristalle, $Ba_2[Co(CN)_5S_2O_3] \cdot 7{,}5\,H_2O$, glänzende, gelbe lange Nadeln[1785]).

$PbO \cdot Pb_2[Co(CN)_5S_2O_3]$, aus der Lösung des Kaliumsalzes und Bleiazetat. Hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver[1785]).

Isosäure und ihre Salze

Die freie Säure, $H_4[Co^{III}(CN)_5S \cdot SO_3)]$, wird hergestellt, indem man die Lösung der normalen Säure im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Orangerote, außerordentlich hygroskopische Kristalle, die beim Stehen im Exsikkator dunkel braunrot werden und ihren hygroskopischen Charakter zum Teil verlieren. Beim Erhitzen werden SO_2, CN und HCN abgegeben, und es hinterbleibt ein Gemisch von Kobaltsulfat, -sulfit und -sulfid.

Lösliche Salze konnten in reinem Zustande nicht hergestellt werden. Beim Neutralisieren der Lösung der Säure mit Hydroxyden oder Karbonaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle entstehen Lösungen, die beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 braune bis dunkel braunrote kristallinische Substanzen hinterlassen. Die Rückstände sind aber mit Hydrolyseprodukten der Säure verunreinigt[1785]).

Unlösliche Salze vgl. S. 459.

μ-Sulfito-dekacyanide $M^I_6[(CN)_{10}Co_2SO_3]$

Tattersall[243]), Mai und Silberberg[605]) beobachteten, daß eine $K_3[Co(CN)_6]$-Lösung durch Sulfit oder schweflige Säure (am besten durch Bisulfit[605])) intensiv orangerot gefärbt wird. Alvarez[737]) hielt die Niederschläge, die in mit SO_2 gesättigten $K_4[Co(CN)_6]$-Lösungen auf Zusatz von Metallsalzen entstehen, für Kobaltohexacyanide. Rây[1898b]) bestätigte jedoch die schon von Mai und Silberberg geäußerte Vermutung, daß ein sulfithaltiger Komplex vorliege. Der Komplex besitzt nach Rây die Zusammensetzung $[Co_2SO_3(CN)_{10}]'''$ und läßt sich durch die Formel $[(CN)_5\text{—}Co\text{—}SO_3\text{—}Co\text{—}(CN)_5]'''$ als zweikernige Brückenverbindung wiedergeben. Von löslichen Salzen ist bisher nur das

Kaliumsalz, $K_6[Co_2SO_3(CN)_{10}]$, isoliert worden. Es kristallisiert beim tropfenweisen Zufügen einer fast gesättigten, auf —10 bis —12° gekühlten KCN-Lösung zu einer ebenfalls stark gekühlten, mit SO_2 gesättigten Lösung von $CoCl_2$.

Bei Anwendung von NaCN statt KCN entstehen verwickelte Produkte an Stelle des zu erwartenden Natriumsalzes (Rây, Chackrabarty[1962])).

Das Kaliumsalz bildet glänzend orangerote seidige Kristalle, die sich in kaltem Wasser sehr leicht zu einer dunkel orangeroten Flüssigkeit lösen. Beim langsamen Erwärmen verfärbt sich die Lösung über grün in gelb unter Abscheidung eines gelbbraunen schleimigen Niederschlages. Beim raschen Erhitzen tritt sofort Gelbfärbung ein und es fällt ein roter Niederschlag. Säuren zersetzen unter

Literatur S. 508.

Entwicklung von SO_2. Beim Kochen mit Alkali tritt Farbenumschlag über grün in gelb ein und es scheidet sich etwas $Co(OH)_3$ ab.

Auf Zusatz von K_2SO_3 bleibt die Lösung zunächst klar, sie verfärbt sich dann aber ebenfalls über grün in gelb; schließlich scheiden sich Kristalle von K_2SO_3 ab. Es wird angenommen, daß sich nach den Gleichungen

$$K_6[(CN)_5Co—SO_3—Co(CN)_5] + K_2SO_3 = 2\ K_4[Co(CN)_5SO_3]$$
$$K_4[Co(CN)_5SO_3] + H_2O = K_2[Co(CN)_5H_2O] + K_2SO_3$$

ein über Sulfito- zu Aquo-pentacyanid führender Hydrolyseprozeß abspiele.

Die Salze von Ag, Pb, Cu, Cd, Zn, Co, Fe, Mn, Ni geben mit der Lösung des Kalium-sulfito-10-cyanides intensiv orangerote bis dunkelrote, Pb- und Ni-Salze gelbe Niederschläge, $HgCl_2$ fällt nicht. Beim Erhitzen zersetzen sich die Niederschläge unter Verfärbung. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist nicht genau bekannt. Festgestellt ist, daß der Zinkniederschlag kaliumhaltig ist (Rây [1898b])). In KCN-Lösung sind die Niederschläge löslich. Wegen der Anwendung der Fällungsreaktionen zur analytischen Bestimmung von Zink, Nickel und Kobalt vgl. Alvarez[737]), Bruylants[765]).

Nitroso-(Nitrito-)-pentacyanide

Die Nitroprussidverbindungen bei Eisen entstehen bekanntlich sehr leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure oder verdünnter Salpetersäure auf Ferro- oder Ferricyanide (vgl. Bd. IV, 3, 2, S. B 607). Man hat bisher vergeblich versucht, die den Nitroprussiden entsprechenden Kobaltverbindungen darzustellen. Die Komplexe, welche aus den Kobaltcyaniden mit salpetriger oder Salpetersäure entstehen, sind so unbeständig, daß sie beim Übergang in den festen Zustand weitgehende Zersetzung erleiden.

Braun[138]) beobachtete zuerst, daß eine mit KCN versetzte Kobaltsalzlösung auf Zusatz von salpetriger Säure intensiv blutrot gefärbt wird. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie zum Kobaltnachweis empfohlen wird. Papasogli[242a]) erkannte, daß nur $K_4[Co(CN)_6]$, nicht aber $K_3[Co(CN)_6]$ mit salpetriger Säure reagiert. Rosenheim und Koppel[487]) stellten Versuche zur Isolierung der roten Produkte an. Sie erhielten aus der unter Eiskühlung gewonnenen tiefroten Flüssigkeit durch Fällen mit Alkohol ein schweres Öl, das sich bei raschem Arbeiten durch wiederholte Behandlung mit Alkohol in eine kristallinische, in trockenem Zustande recht beständige Masse von der ungefähren Zusammensetzung $K_4Co_2(CN)_9NO_2 \cdot 3\ H_2O$ überführen ließ. Die Lösung dieses Körpers entwickelt aber sofort Stickoxyde und entfärbt sich in einigen Stunden vollständig. Ammoniak oder Lauge verändern die Lösung nicht, Ag-, Pb-, Hg-, Ba-Salze bewirken Fällungen. Der Silberniederschlag ergab bei der Analyse die Formel $Ag_5Co_2(CN)_{10}NO_2 \cdot aq$, die aber nicht sicher ist.

Gegen verdünnte Salpetersäure ist $K_3[Co(CN)_6]$ zum Unterschied von $K_3[Fe(CN)_6]$ beständig. Kocht man $K_3[Co(CN)_6]$ aber längere Zeit mit viel konzentrierter Salpetersäure, so tritt eine immer intensiver werdende Rotfärbung ein und es scheidet sich schließlich eine unlösliche gelatinöse Masse ab. Nach Jackson und Comey[462]) enthält diese jedoch keine NO-Gruppen, sondern stellt eine Kobalto-Kobalticyanwasserstoffsäure unbekannter Konstitution vor (vgl. S. 465). Fleurent[480]) erhielt aus der roten Flüssigkeit durch Fällen mit $CuSO_4$ ein hellgrünes, aus Oktaedern bestehendes Pulver, das er als Nitrosopentacyanidverbindung ansah. Der zuverlässige Beweis für diese Annahme ist aber noch ausständig.

Kobalt (3)-tetracyanide

Bisher sind die Disulfito-tetracyanide $[Co(CN)_4(SO_3)_2]'''''$ isoliert, in welchen dem Kobalt ebenso wie in den Hexa- oder Pentacyaniden die Koordinationszahl 6 zukommt. Die SO_3-Gruppe ist hier also einortig. Beim Behandeln der Disulfito-tetracyanide mit Säuren scheinen Diaquo-tetracyanide mit dem Komplex $[Co(CN)_4(H_2O)_2]'$ zu entstehen, doch sind diese Verbindungen bisher nicht isoliert worden. Die Komplexität ist bei den Tetracyaniden schwächer als bei den Penta- oder Hexacyaniden.

Disulfito-tetracyanide $M_5^I[(CN)_4Co(SO_3)_2]$

Übersicht

Rây und Chackrabarty[1962]) stellten, von $Na_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]$ ausgehend, eine Reihe von Salzen der an sich nicht bekannten Säure $H_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]$ her. Die Salze sind entweder neutral oder basisch; saure Salze sind bisher nicht gewonnen worden. Außer einfachen Salzen sind auch Doppelsalze bekannt, die neben Natrium ein anderes Metall Me enthalten. Sie besitzen die Zusammensetzung $Me_4Na[Co(CN)_4(SO_3)_2]$.

Eigenschaften der festen Salze: Das Natriumsalz tritt in zwei Formen auf, von denen die eine orangerot, die andere gelb gefärbt ist. Wahrscheinlich liegt eine cis-trans-Isomerie vor; es wird angenommen, daß die orangeroten Kristalle der cis-, die gelben der trans-Form entsprechen. Die übrigen Salze außer dem Natriumsalz werden stets nur in der gelben Form erhalten.

Die Salze sind ebenso wie die anderen komplexen Kobalticyanide diamagnetisch.

Die Salze der Alkalien sind in Eiswasser wenig, in warmem Wasser ziemlich löslich, die übrigen Salze lösen sich in Wasser schwer. Durch Alkohol werden die Alkalisalze aus der wäßrigen Lösung gefällt.

Eigenschaften der wäßrigen Lösung: Die Lösung des Natriumsalzes ist orangerot gefärbt, in der Wärme geht die Farbe allmählich über grün in gelb über. In der roten Lösung soll die cis-, in der gelben Lösung die trans-Form des $[Co(CN)_4(SO_3)_2]'''''$-Ions vorliegen (vgl. oben).

Das Ionenvolumen berechnet sich aus dem Molarvolumen des Natriumsalzes zu 122,0.

Die äquivalente Beweglichkeit von $^1/_5$ $[Co(CN)_4(SO_3)_2]'''''$ bei 25° beträgt 83,6 rez. Ohms (berechnet aus der Äquivalentleitfähigkeit der Natriumsalzlösung bei unendlicher Verdünnung).

Die Auswertungen der Leitfähigkeitsmessungen sowie Koagulationsversuche an Ferrihydroxydsol ergeben für die Basizität des Natriumsalzes, bzw. die Wertigkeit des Anions die Zahl 4. Das 5. Natriumatom besitzt also eine von den vier anderen stark abweichende Dissoziation (vgl. auch oben die Zusammensetzung der Doppelsalze).

Chemische Eigenschaften, Ionenreaktionen: Die Lösung des Natriumsalzes reagiert neutral. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren, auch mit Oxalsäure, wird SO_2 abgegeben, und es entsteht wahrscheinlich Diaquo-tetrasulfito-cyanid:

$$Na_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] + 4\,HCl = Na[Co(CN)_4(H_2O)_2] + 4\,NaCl + 2\,SO_2.$$

Beim Kochen mit starken Alkalien fällt Kobalthydroxyd. Die Salze von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ geben kristallinische Niederschläge, mit $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ entstehen gelatinöse Niederschläge, die bei $Co^{\cdot\cdot}$ rosafarben, bei $Ni^{\cdot\cdot}$ hellgrün sind. $Mn^{\cdot\cdot}$ und $HgCl_2$ fällen nicht.

Literatur S 508.

Einzelsalze.

(Alle Angaben dieses Abschnittes nach Rây, Chackrabarty[1962])

$Na_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 12\,H_2O$ wird gewonnen, indem man eine auf 0° abgekühlte, mit SO_2 gesättigte Kobaltazetatlösung tropfenweise zu einer auf —7° gekühlten konzentrierten NaCN-Lösung zufügt. Es fällt zunächst ein flockiger Niederschlag, der sich allmählich zu einer roten Flüssigkeit löst. Nach einigem Stehen in der Kälte oder auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol scheidet sich das kristallisierte Natriumsalz zunächst von orangeroter Farbe ab. Beim Umkristallisieren aus 10%iger Na_2SO_3-Lösung wird das Salz gelb.

Das gereinigte Salz bildet glänzende, goldgelbe, doppelbrechende Kristalle, die rhombisch oder monoklin sind. Dichte $D_{4^\circ}^{25^\circ} = 1{,}956$, Molvolumen = 334,3. Das Salz ist diamagnetisch $\chi = -0{,}52 \cdot 10^{-6}$. Über konz. H_2SO_4 werden 11,5 Mole H_2O abgegeben. Das letzte halbe Mol wird sehr fest zurückgehalten. Die Dichte des Halbhydrates beträgt $D_{4^\circ}^{25^\circ} = 2{,}378$.

In Eiswasser ist das Salz wenig, in warmem Wasser ziemlich löslich.

Eigenschaften der wäßrigen Lösung:

Gefrierpunkte der Lösungen mit a g wasserfreien Salzes in 100 g Wasser:

a	Gefrier-temperatur	i	$\alpha = \frac{i-1}{5}$	$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$
0,8908	—0,17	4,49	0,698	0,472
0,5858	—0,11	4,43	0,686	0,514

i ist der van 't Hoffsche Koeffizient, α der Dissoziationsgrad, der sich aus der Gefrierpunktsbestimmung nach der Gleichung $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ (n = 6 = Zahl der Ionen, in die das Salz dissoziiert), aus der Leitfähigkeitsbestimmung nach der Gleichung $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnet. Man sieht, daß Gefrierpunktsbestimmung und Leitfähigkeitsmessung durchaus abweichende α-Werte liefern. Die Abweichung wird auf den Aktivitätseffekt zurückgeführt.

Elektrische Leitfähigkeit: Werte für die molare Leitfähigkeit μ und die äquivalente Leitfähigkeit λ bei 25° sind nachstehend angeführt. 1 Äquivalent = $^1/_5\,Na_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]$.

v (Liter/Mol)	32	64	128	256	512	1024	2048	4096	8192	16384
μ (Ω^{-1})	287	339	395	463	512	553	582	599	624	643

v (Liter-Äquiv.)	8	32	128	512	1024	2048
λ (Ω^{-1})	60,66	82,0	105,4	117,2	120,1	124,8

Aus den gemessenen Werten berechnen sich $\mu_\infty = 665$, $\lambda_\infty = 134{,}4\ \Omega^{-1}$ Der hohe Wert von μ_∞ entspricht der 5-Wertigkeit des Anions.

$Li_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 5\,H_2O$, aus dem basischen Bleisalz und Li_2CO_3. Hellgelbe, in Wasser lösliche Kristalle.

$K_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot H_2O$, aus dem basischen Bleisalz und K_2CO_3. Dem Natriumsalz sehr ähnlich.

$Rb_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 7\,H_2O$, aus Rb_2CO_3 und bas. Pb-Salz. Glänzend gelbe Kristalle, dem K-Salz sehr ähnlich.

$Cs_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 7\,H_2O$, aus Cs_2CO_3 und Pb-Salz, glänzend gelbe Kristalle, dem Rb-Salz sehr ähnlich.

Literatur S. 508.

$(NH_4)_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot H_2O$, Herstellung und Eigenschaften wie beim K-Salz.

$Ag_5[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 2\,H_2O$, aus Na-Salz und überschüssiger $AgNO_3$-Lösung. Gelbes, in Ammoniak lösliches Pulver.

$Ca_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]_2 \cdot 18\,H_2O$, aus Na-Salz und überschüssigem $CaCl_2$ in der Wärme. Hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Kristalle. In der Kälte fällt ein anderes Salz, wahrscheinlich $Ca_2Na[Co(CN)_4(SO_3)_2]$.

$Ba_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]_2 \cdot 20\,H_2O$, aus Na-Salz und überschüssigem $BaCl_2$. Cremefarbiger schwerer Kristallniederschlag.

$Tl_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]$, aus Na-Salz und überschüssigem $TlNO_3$. Schwerer, in Wasser wenig löslicher, dem Ag-Salz ähnlicher Kristallniederschlag.

$PbO \cdot Pb_5[Co(CN)_4(SO_3)_2]_2 \cdot 12\,H_2O$, aus Na-Salz und bas. Bleiazetat. Cremefarbiger, in Wasser wenig löslicher, schwerer Kristallniederschlag.

$Ag_4Na[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 4\,H_2O$, aus Na-Salz und nicht überschüssigem $AgNO_3$. Gelber Kristallniederschlag.

$Sr_2Na[Co(CN)_4(SO_3)_2] \cdot 12\,H_2O$, aus Na-Salz und $SrCl_2$ in der Kälte. Glänzende gelbe, in Wasser wenig lösliche Kristalle. In der Wärme entsteht wahrscheinlich wie bei Ca das einfache Sr-Salz.

Kobaltcyanide unbestimmter Zugehörigkeit

$Hg(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 \cdot 5\,H_2O$ bildet sich nach Gupta[1045]) beim Eindunsten einer konzentriertem $Hg(CN)_2$-Lösung mit überschüssigem $CoCl_2$ auf dem Wasserbade. In Wasser wenig lösliches Produkt, das durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird.

Kobalto-Kobalticyanwasserstoffsäure, $H_3Co_3(CN)_{11}$, entsteht nach Jackson und Comey[462]) beim Kochen von H_3CoCy_6 mit starker Salpetersäure. Bei der entsprechenden Behandlung von Kaliumkobalticyanid wurden zwei Kaliumsalze, $KH_2Co_3Cy_{11} \cdot H_2O$ und $K_2HCo_3Cy_{11} \cdot 2\,H_2O$ dargestellt, ferner wurden noch folgende Salze gewonnen: $Ag_3Co_3Cy_{11} \cdot H_2O$, $Cu_3[Co_3Cy_{11}]_2 \cdot 4\,H_2O$, $ZnHCo_3Cy_{11} \cdot 3\,H_2O$, $BaHCo_3Cy_{11} \cdot 1{,}5\,H_2O$. Alle diese Körper sind amorph, sie enthalten das gesamte Kobalt in Form eines komplexen Anions, dessen genauere Konstitution nicht bekannt ist.

Kobaltirhodanid ist weder frei noch in Form von Doppelsalzen bekannt. Bei dem Versuch zur Darstellung der Verbindungen tritt immer Oxydation des Rhodanwasserstoffs ein (Rosenheim, Cohn[542])). Ammine von Kobaltirhodanid vgl. im Abschnitt Kobaltiammine.

Kobalt(3)-hydroxyd, Kobaltihydroxyd

findet sich in der Natur in unreiner Form als Transvaalit, Heubachit, Heterogenit, Winklerit vor (vgl. Doelter-Leitmeier, Handb. d. Mineralchemie III/2, 975—979, Hintze, Handb. d. Mineralogie I/2, 2076, 2096 ff.).

Zur *Darstellung* werden folgende Verfahren angegeben:

1. Fällung von Kobaltisulfat mit Alkalilauge (Natta, Strada[1480]), Le Blanc, Möbius[1558])).

2. Zersetzung von Kobaltiamminen. - Kaliumdiamminotetranitrokobaltiat, $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ und Chloropentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, bei

Literatur S. 508.

60° gelöst und bei dieser Temperatur mit KOH behandelt, scheiden allmählich Kobaltihydroxyd ab. Aus Hexamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, erfolgt die Abscheidung bei 60° rasch, und der Niederschlag setzt sich gut ab (Hüttig, Kassler[1579])). Ältere ähnliche Beobachtungen bei Fremy[74]), Mills[171]).

Über die Bildung von Kobaltihydroxyd bei der photochemischen Zersetzung von Kobaltiaken vgl. Schwarz u. Mitarbb.[1162, 1255, 1438]).

3. Kochen der grünen, komplexen Kobaltisalzlösungen mit Alkalilauge (vgl. S. 494, 498, 507, 508).

4. Oxydation von Kobaltohydroxyd oder von Kobaltosalzen:

Aus ammonsalzfreien Kobaltsalzlösungen, die man mit Alkalipersulfat (Mawrow[537]), Hüttner[562]),) Wasserstoffsuperoxyd (Krauß[378]), Fischer[325]), Carnot[448]), Malaprade[1672])), Natriumperborat (Engle, Gustavson[957]), Willard, Hall[1096]), Gillis, Cuvelier[1549])) versetzt hat, scheidet sich auf Zusatz von Alkalilauge das Kobalt quantitativ als $Co_2O_3 \cdot aq$ ab. Die Abscheidung mit Persulfat erfolgt nach Dede[810]) um so schneller, je kleiner der Alkaliüberschuß ist. Er muß nur hinreichen, um die bei der Zersetzung des Persulfates entstehende freie Säure abzustumpfen. Die Oxydation des Kobalts ist schon in der Kälte vollständig, und der Niederschlag läßt sich leicht alkalifrei waschen.

Bei Anwendung der Halogene oder Hypohalogenite als Oxydationsmittel werden meist Niederschläge erhalten, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten als der Formel Co_2O_3 entspricht (vgl. z. B. Bayley[255]), McCulloch[313]), Thomsen[224]), Krauß[378]), Fischer[325]), Schröder[341]), Vortmann[379]), Carnot[342]), Taylor[583]), Howell[1163]), Lamb, Bray, Frazer[1030]), Merck, Wedekind[1679]), sowie die Handbücher der analytischen Chemie, s. auch S. 470). Die Zusammensetzung der Niederschläge hängt sehr von den Fällungsbedingungen ab.

Hüttner[562]) stellte fest, daß beim Einleiten von Chlorgas in eine durch Versetzen von Kobaltsulfatlösung mit Alkalilauge hergestellte Suspension von $Co(OH)_2$ unabhängig von dem Alkaliüberschuß und der Temperatur $Co_2O_3 \cdot aq$ als dunkelbraunes Pulver entsteht. Mit Hypochlorit in alkalischer Lösung entstehen dagegen die oben erwähnten sauerstoffreicheren Verbindungen (vgl. auch Howell[1163]), I. G. Farbenind.[1506])).

Bei der Oxydation mit Brom oder Jod (Donath[255a])) hängt das Ergebnis nach Hüttner von der Reihenfolge des Reagenszusatzes ab. Macht man die Kobaltsalzlösung zuerst alkalisch und fügt dann das Halogen zu, so erhält man stets $Co_2O_3 \cdot aq$, verfährt man umgekehrt, so ergeben sich höhere Oxyde (S. 470) (vgl. dagegen Hüttig, Kassler[1579])).

Die mit Chlor oder Brom erzeugten höheren Oxyde werden beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd glatt in $Co_2O_3 \cdot aq$ übergeführt (Moore[538])).

Ähnlich wie mit den Halogenen wird auch mit Ferricyankalium je nach den Bedingungen mehr oder weniger weitgehend oxydiertes Kobalt erhalten. Mit steigendem Überschuß an Oxydationsmittel nimmt der Gehalt der Niederschläge an aktivem Sauerstoff zu (Bhaduri, Rây[1336]), vgl. auch S. 470).

Von weiteren Oxydationsmitteln, die zur Bildung von $Co_2O_3 \cdot aq$ aus Kobaltsalzen führen, seien erwähnt: Permanganat in Gegenwart von aufgeschlämmtem HgO (Winkler[147]), Gauhe[154]), Krauß[378])), oder ZnO (Reis, Wiggert[359]), Harris[502])), Jodat-Jodid (Moody[667])), Bleiperoxyd (Gibbs[75]), Rose[121]), Krauß[378])).

Eine Kobaltchloridlösung wird bei Wasserbadtemperatur durch $KClO_3$ unter Abscheidung von $Co_2O_3 \cdot aq$ zersetzt; das kristallisierte Kobaltchlorat zerfällt bei 120° unter Hinterlassung von Kobaltihydroxyd (Natta, Strada[1480])).

Elektrolytische Herstellung: Eine mit viel KCl versetzte Kobaltsulfatlösung scheidet bei der Elektrolyse an der Anode $Co_2O_3 \cdot aq$ ab, infolge primärer Bildung von Chlor, das sich mit an der Kathode entstandener Lauge zu Hypochlorit umsetzt (Hüttner[562]); alkalische Kobalttartratlösung setzt ebenfalls an der Anode schwarzes $Co_2O_3 \cdot aq$ ab (Wernicke[187]). Nach Coehn und Gläser[584]) erfolgt die anodische Oxydabscheidung in natriumazetathaltiger Kobaltsalzlösung bei 1,21 V, in neutraler Lösung bei 1,52 V. In 0,1 n-H_2SO_4-Lösung tritt keine anodische Oxydation mehr ein (vgl. auch Coehn und Salomon[503]). An einem Kobaltblech, das in einem aus starker Alkalilauge bestehenden Elektrolyten als Anode geschaltet wird, scheidet sich bei mittleren Stromdichten $Co_2O_3 \cdot aq$ ab (Grube, Feucht[1094]).

Bildungswärme: $2\,Co + 1{,}5\,O_2 + 3\,H_2O = 2\,Co(OH)_3 + 149{,}38$ kcal.
$2\,Co(OH)_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O = 2\,Co(OH)_3 + 22{,}58$ kcal (Thomsen[224]).

Eigenschaften: Kobaltihydroxyd ist je nach der Herstellung braunschwarz bis schwarz gefärbt, es hat kolloide Eigenschaften, setzt sich aus den Lösungen schlecht ab und ist nach dem Wegwaschen des Laugeüberschusses leicht peptisierbar (Hüttig, Kassler[1579]), Merck, Wedekind[1679]); vgl. „Kolloidchemie", S. 624.

Natta und Strada[1480]) untersuchten zahlreiche, nach sehr verschiedenen Methoden hergestellte Präparate, die 1—3 Mole Wasser auf 1 Mol Co_2O_3 enthielten, röntgenographisch. Soweit die Präparate nicht höher als auf 250° erhitzt waren, ergaben sie durchaus identische, mit dem Diagramm des nahezu wasserfreien Co_2O_3 übereinstimmende Diagramme. Die Interferenzlinien sind aber breit und verschwommen, wie dies für Kolloide charakteristisch ist. Die Kristallstruktur ist demnach identisch mit der des Kobaltioxydes und stimmt auch mit der des Eisen- oder Aluminiumoxydes überein (Le Blanc, Möbius[1558]), vgl. auch üttig, Kassler[1579]), Merck, Wedekind[1679]).

Die *Dichte* schwankt zwischen 4,29 und 4,90 (Natta, Strada[1480]). Eine ältere, ganz abweichende Angabe bei Wernicke[187]).

Dampfdruck (Wassergehalt, Existenz von Hydraten): Der Wassergehalt des Kobaltihydroxydes wechselt wie der aller Kolloide sehr mit den Herstellungsbedingungen, dem Alter, der Art und Intensität der Trocknung des Präparates usw. Die in der älteren Literatur angegebenen Formeln für die Kobaltoxydhydrate entsprechen durchaus nicht bestimmten Verbindungen, sondern stellen meist Zufallswerte vor. Eine Übersicht über diese „Hydrate" findet man in Gmelins Handbuch, 7. Aufl., Bd. V/1, S. 217 ff.

Die Vorgänge bei der Entwässerung des hydratischen Kobaltioxydes wurden von Hüttig und Kassler[1579]) an einer großen Zahl von verschieden hergestellten Präparaten im frischen und gealterten Zustande eingehend untersucht. Es ergab sich folgendes: Kobaltihydroxyd enthält im frischen Zustande angenähert 3 Mole Wasser auf 1 Mol Co_2O_3 erheblich fester gebunden als nur beigemengtem, adhäriertem oder kapillar gebundenem Wasser entsprechen würde. Dies deutet auf das Vorhandensein eines Hydrates $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O = 2\,Co(OH)_3$, ohne dessen Existenz aber vollständig sicherzustellen.

Bei der isobaren Entwässerung der Präparate von der Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ werden die beiden ersten Mole Wasser mit steigender Temperatur kontinuierlich abgegeben, es liegt also keine Andeutung für die Existenz von Verbindungen vor, deren Wassergehalt zwischen Trihydrat und Monohydrat liegen würde.

Literatur S. 508.

Nachdem die Entwässerung bis zur Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ fortgeschritten ist, benötigt die Druckeinstellung mehrere Tage. Mit dem Wasser wird nun gleichzeitig Sauerstoff abgegeben, derart, daß dem vollständig entwässerten Präparate die Zusammensetzung Co_3O_4 zukommt (vgl. auch Winkelblech[26]). Bei der Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ setzt bei allen Präparaten eine plötzliche Richtungsänderung in der Entwässerungskurve ein, die bei dem Gesamtdruck $p_{H_2O} + p_{O_2} = 10$ mm zwischen 148° und 157° liegt (vgl. Fig. 137). Dies spricht für die Existenz eines labilen Monohydrates $CoOOH = Co_2O_3 \cdot H_2O$, das sich bei weiterer Entwässerung unter Bildung von Co_3O_4 zersetzt. Die geringe Stabilität des Monohydrates macht es verständlich, warum gerade dieses Hydrat, das allein zwischen $Co_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ und Co_2O_3 zu existieren scheint, in der Literatur nicht erwähnt ist, während viele andere Hydrate, für welche wieder die Untersuchungen im System Co_2O_3—H_2O keinen Anhaltspunkt liefern, beschrieben werden.

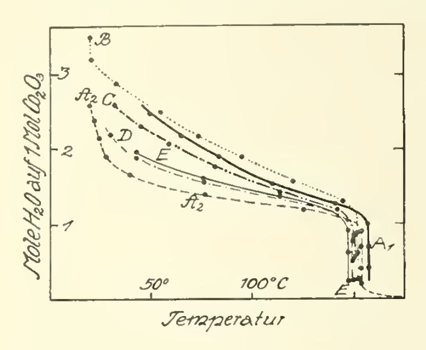


Fig. 137. System Co_2O_3—H_2O nach Hüttig, Kassler[1579]).

Nach Merck und Wedekind[1679]) besitzt das aus Kobaltsulfatlösung mit Bromlauge gefällte und bei 110° vorgetrocknete Kobalthydroxyd nach dem Erhitzen auf 235° sehr nahe die Zusammensetzung CoOOH. Bei weiterem Erhitzen tritt auch hier neben Wasserabgabe Verminderung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff ein. Je nach der Vorbehandlung erlangen die Präparate bei Atmosphärendruck zwischen 285 und 325° die Zusammensetzung Co_3O_4.

Abweichend sind die Untersuchungsergebnisse von Natta und Strada[1480]), welche bei ihren an sehr verschiedenen Kobalthydroxydpräparaten ausgeführten röntgenographischen Messungen keinen Hinweis auf die Existenz des Hydrates CoOOH erhielten. Es gelang ihnen, Kobaltioxydhydrat durch sehr vorsichtiges und allmähliches Erhitzen auf 250° nahezu vollständig zu entwässern, ohne daß Sauerstoffabgabe eintrat. Das Entwässerungsprodukt enthielt nur noch etwa 2,8% H_2O und entsprach im übrigen der Formel Co_2O_3. Das Kristallgitter des Hydrates ändert sich während des Entwässerungsvorganges nicht (vgl. oben). Bei raschem Erhitzen des Kobaltihydroxydes auf 280° erhielten Natta und Strada ein Produkt von der Zusammensetzung $Co_3O_4 \cdot H_2O$.

Das Altern der wasserreichen Präparate von $Co_2O_3 \cdot aq$ besteht nach Hüttig und Kassler in einer ständigen Lockerung des über die Zusammensetzung $Co_2O_3 \cdot H_2O$ hinausgehenden Wassers, bis schließlich dieses Wasser als freies, in keiner Weise gebundenes Wasser abgeschieden wird.

Magnetismus: Die Massensuszeptibilität χ des Kobaltihydroxydes ist nach Quartaroli[965]) und Veil[1311]) kleiner als die des Kobaltohydroxydes. Die Messungsergebnisse Quartarolis sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Präparat	Kobaltgehalt in %	$\chi \cdot 10^6$
$Co(OH)_2$ aus $CoCl_2$ und KOH	72	40,6
$Co(OH)_2$ oxydiert mit Chlor	43	25,0
,, ,, ,, Persulfat	48	24,5
,, ,, ,, Brom	55	17
,, ,, ,, Jod	45	7
,, ,, ,, Hypochlorit	38	8,1

Literatur S. 508.

Die mit Cl_2 und S_2O_8'' hergestellten Präparate enthielten nur dreiwertiges Kobalt, während die übrigen steigende Mengen an aktivem Sauerstoff über die Formel Co_2O_3 hinaus aufwiesen (vgl. S. 466). Mit zunehmendem Gehalt an aktivem Sauerstoff nimmt also die Suszeptibilität ab.

Merck und Wedekind[1679]) erhielten für Präparate, die durch Fällung von Kobaltsulfat mit Bromlauge hergestellt waren, je nach dem Trocknungsgrad, dem Alter usw., magnetische Suszeptibilitäten von $\chi \cdot 10^6 = 8{,}1$—$4{,}2$.

Erhitzt man die Präparate so weit, daß außer Wasser auch Sauerstoff abgegeben wird (siehe oben), so steigt die Suszeptibilität, bis nach dem Übergang in Co_3O_4 ein konstanter Endwert von etwa $\chi \cdot 10^6 = 32$ erreicht wird. An frischen Präparaten machen sich beim Übergang des $Co_2O_3 \cdot aq$-Gitters in das Co_3O_4-Gitter „aktive" Zwischenzustände bemerkbar, die durch hohe Suszeptibilität, besonders aber durch deren Abhängigkeit von der Feldstärke gekennzeichnet sind (vgl. auch S. 384). Der aktive Zustand verschwindet bei der Sinterung zum Oxyd, auch wird er an gealterten Präparaten nicht beobachtet.

Veil[1439]) stellte fest, daß die Suszeptibilität von Kobaltihydroxydpräparaten (hergestellt durch Fällung von Kobaltsalzlösung mit NaClO in der Kälte) auf weniger als die Hälfte sinkt, wenn man die Präparate mit Wasser in geschlossenen Gefäßen auf 120—210° erhitzt. Beim Übergang in Oxyd (Co_3O_4) nimmt dann die Suszeptibilität wieder zu. Die Suszeptibilität des Kobaltihydroxydes soll ferner ansteigen, wenn man das auf 120—210° erhitzte Produkt in Säure löst und die Fällung wiederholt (vgl. dazu Bd. IV/3, 2, B 246).

Löslichkeit: In Wasser von 20° ist Kobaltihydroxyd (aus Kobaltsalzlösung mit $NaOH + H_2O_2$ gefällt) zu 3,18 mg $Co(OH)_3$/Liter löslich (Almkvist[1007])).

Chemisches Verhalten. In *Salzsäure* ist Kobaltihydroxyd unter Chlorentwicklung leicht löslich. *Salpetersäure* oder *Schwefelsäure* lösen schwer. Nach Wernicke[187]) bildet sich dabei in der Kälte eine braune Lösung, die beim Erhitzen prächtig blau wird. Es entwickelt sich Sauerstoff, und die Lösung enthält nun Kobaltosalz (vgl. auch Mawrow[537]), Hüttner[562])). *Organische Säuren*, wie Oxalsäure, Weinsäure, lösen unter Reduktion leicht auf, Essigsäure löst schwer. Ammoniak und Alkalilaugen greifen nicht an (Hüttner[562])).

Durch *Reduktionsmittel*, wie Bromid, Jodid, Ferrosalz, Sulfit, Stannochlorid, in saurer Lösung (vgl. u. a. Le Blanc, Möbius[1558]), Willard, Hall[1096])), arsenige Säure (Reichard[481])), Glycerin (Donath[242])), in alkalischer Lösung wird $Co(OH)_3$ zu Co (2)-Verbindungen reduziert. Wasserstoff reduziert oberhalb etwa 200—250° zu Kobaltmetall (Moissan[259])).

Von verdünnter Kaliumcyanidlösung wird Kobaltihydroxyd im Gegensatz zu Ni_2O_3 nicht angegriffen, konzentriertes KCN löst aber, besonders in der Wärme. Gegen KCNS, NH_4CNS, $(OH)NH_2$ ist $Co(OH)_3$ viel beständiger als Ni_2O_3 (Mai, Silberberg[605]), vgl. auch Krauß[378])).

Die *Absorption* von Gasen wurde von Benton[1139]) an einem durch Fällung mit Hypochlorit in alkalischer Lösung gewonnenen Präparat untersucht, das bis zum beginnenden Kolloidwerden gewaschen und zunächst auf dem Wasserbade, dann bei 200° getrocknet wurde. Es ergaben sich folgende Zahlen für die Gasvolumina, die von 1 g des Präparates absorbiert werden:

t° C	0	56,5	110
CO_2	10,21	5,09	2,46
O_2	0,264	0,116	0,073

t° C	—79
H_2	0,325
CO	6,00

Es handelt sich hier durchwegs um „sekundäre" nicht spezifische Absorption im Sinne von Langmuir[972]).

Literatur S. 508.

Kobalto-Kobaltihydroxyde

Kobaltihydroxyd geht bei höherer Temperatur zunächst in hydratisches, dann in wasserfreies Co_3O_4 über (Winkelblech[26]), Natta, Strada[1480]), Hüttig, Kassler[1579]), vgl. auch S. 468).

$Co_3O_4 \cdot aq$ soll sich auch bei der Oxydation von $Co(OH)_2$ durch den Luftsauerstoff (Frémy[74])) bilden, ferner soll es beim Kochen einer Lösung von Roseokobaltichlorid entstehen (Gibbs, Genth[100])), aus Kobaltsalzlösungen wird es auf Zusatz der berechneten Menge Ferricyankalium in stark alkalischem Medium gefällt (Bhaduri, Rây[1336])). Mawrow[537]) erhielt $Co_3O_4 \cdot aq$ beim Erhitzen von $Co(OH)_2$ mit einem Überschuß an Persulfat in neutraler Lösung, während nach Hüttner[562]) unter diesen Umständen $Co_2O_3 \cdot aq$ gebildet wird.

In welcher Form das Wasser in den genannten Niederschlägen gebunden ist, ist nicht untersucht. Kristallstruktur und Eigenschaften werden unter Co_3O_4 besprochen.

Höhere hydratisierte Kobaltoxyde, Kobaltsuperoxyd

Wie S. 466 erwähnt, entstehen bei der Einwirkung von Halogenen oder Hypohalogeniten auf Kobaltsalzlösungen mitunter Niederschläge, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten als dem Kobaltioxydhydrat entspricht. Solche Stoffe bilden sich außerdem bei der Einwirkung eines Überschusses von Ferricyankalium auf Kobaltsalzlösung in stark alkalischer Flüssigkeit (Bhaduri, Rây[1336])), bei der Elektrolyse der blauen Lösungen von $Co(OH)_2$ in starker Alkalilauge (vgl. S. 168) an der Anode (Tubandt[631]), vgl. auch Grube, Feucht[1094])) usw.

Einen schwarzen, grünstichigen Niederschlag, der nahezu der Formel des Kobaltsuperoxydes, CoO_2, entspricht, erhält man, wenn man Kobaltsalzlösung mit einem großen Überschuß an Jod versetzt (20 g Jod auf 1 g Co) und dann mit Alkalilauge alkalisch macht. Beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit oder beim Auswaschen mit Wasser zersetzt sich der Niederschlag unter Sauerstoffverlust. Wendet man weniger Jod an oder macht man zuerst alkalisch und fügt dann erst Jod zu, so entstehen sauerstoffärmere Niederschläge (Hüttner[562]), vgl. auch Vortmann[379]), Metzl[928])). Nach Howell[1163]) wird durch Hypochlorit und Alkali aus Kobaltsalzlösungen ein beständiges Superoxydhydrat gefällt, das angenähert der Formel $CoO(OH)_2$ entspricht. In Gegenwart von $AgNO_3$ fällt KOH aus einer Kobaltsalzlösung einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von CoO_2 und metallischem Silber bestehen soll (Vortmann[379]), Metzl[928]), vgl. auch Rose[101])).

Natta und Strada[1480]) untersuchten eine Anzahl der hierhergehörigen Niederschläge röntgenographisch. Sämtliche Photogramme waren mit jenen von $Co_2O_3 \cdot aq$ identisch. Demnach dürfte das Kobaltsuperoxyd nicht existieren (vgl. S. 467).

Kobalt(3)-oxyd, Kobaltioxyd, Co_2O_3

Bildung auf trockenem Wege. Nach Angaben in der älteren Literatur soll sich Kobaltioxyd beim Erhitzen von Kobaltchlorid mit Natriumkarbonat (Hess[21])) oder Kaliumchlorat (Thompson[148])) zur schwachen Rotglut bilden, oder auch bei vorsichtigem Erhitzen von Kobaltnitrat (Proust, Winkelblech[26]), Beetz[45]), Burgstaller[844])). In den letzten Jahren ausgeführte röntgenographische Untersuchungen zeigen aber, daß alle nach diesen Verfahren hergestellten Produkte das kubische Co_3O_4-Gitter besitzen und nicht das für Co_2O_3 zu erwartende hexagonale Gitter (vgl. unten). Auch das käufliche Kobaltioxyd weist die kubische Spinell-

Literatur S. 508.

struktur auf (vgl. Goldschmidt, Barth, Lunde[1239]), Holgersson[1406]), Natta, Strada[1480]), Merck, Wedekind[1679]), Le Blanc, Möbius[1558]), Hedvall[1105, 1868])).

Da die chemische Analyse der Präparate vielfach der Formel Co_2O_3 entsprechende Werte liefert, könnte eine kubische Modifikation dieser Verbindung vorliegen, wie sie etwa bei Ferrioxyd tatsächlich existiert (vgl. Bd. IV/3, 2, B 273). Die Untersuchungen von Le Blanc und Möbius[1558]) sprechen aber gegen eine solche Annahme, vielmehr deuten sie darauf hin, daß das vermeintliche Kobaltioxyd in Wirklichkeit ein instabiles System $Co_3O_4 \cdot m\ O_2$ ist, in welchem m wechselnde Werte annehmen kann (Näheres S. 475 ff.). Man muß schließen, daß Kobaltioxyd auf trockenem Wege überhaupt nicht hergestellt werden kann.

Eigenschaften und Verhalten der von den erwähnten Autoren dargestellten Produkte anzuführen, erübrigt sich demnach.

Für die ***Bildung auf nassem Wege*** liegt nur eine sichere Angabe von Natta und Strada[1480]) vor, denen es gelang, nahezu wasserfreies Co_2O_3 durch sehr vorsichtiges Entwässern von Kobaltihydroxyd bei 250° herzustellen. Das Präparat enthielt noch etwa 2,81% H_2O. Es ist ein braunschwarzes Pulver, das nach dem Röntgenspektrogramm hexagonale oder rhomboedrische Struktur besitzt. Die Interferenzlinien sind breit und unscharf wie bei kolloiden Stoffen. Die Kantenlänge der 2 Moleküle enthaltenden Elementarzelle beträgt a = 4,64 Å, c/a = 1,24 Å. Aus den röntgenographischen Daten berechnet sich die Dichte zu D = 5,34, während die pyknometrische Bestimmung D = 5,086 ergab. Dieser Wert ist mit Rücksicht auf den Kolloidcharakter des Produktes unsicher. Dem Kolloidcharakter entspricht auch, daß das Präparat an feuchter Luft begierig bis zu 15 und mehr Prozent Wasser aufnimmt.

Nach Ipatiew und Mitarbeitern[833, 1708]) soll sich Co_2O_3 in kristallinischer Form bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kobaltnitratlösung bei 200—360° unter hohem Druck bilden. Kleine, stahlgraue, metallisch glänzende Kristalle, in einem Falle größere tetraedrische Kristalle. In heißer konzentrierter Schwefelsäure löslich (vgl. hierzu Co_3O_4).

Über ein Verfahren zur Herstellung von Co_2O_3 aus Co_4O_5 vgl. Gallo[1357]).

Kobalt(2, 3)-oxyd, Kobaltokobaltioxyd, Co_3O_4

In der Literatur finden sich außer Co_3O_4 einige weitere Kobaltokobaltioxyde beschrieben, die aber nach neueren Untersuchungen (vgl. S. 475 ff.) nicht als einheitliche Verbindungen, sondern als instabile Systeme $CoO \cdot m\ O_2$ oder $Co_3O_4 \cdot n\ O_2$ anzusehen sind. Das einzig sichergestellte Kobaltokobaltioxyd besitzt die Zusammensetzung Co_3O_4.

Bildung und Darstellung: Co_3O_4 entsteht beim Erhitzen von Kobalt, Kobaltooxyd, -hydroxyd und Kobaltsalzen flüchtiger Säuren, Kobaltiamminen usw. an der Luft auf höhere Temperatur (vgl. u. a. [1a, 21, 26, 45, 58, 74, 134, 164, 259, 295, 301, 528, 588, 769, 844])).

Zur Reindarstellung erhitzt man CoO an der Luft auf 385—910° (Kalmus [897, 915])) oder im Sauerstoff auf 300—400° (Wöhler, Balz[1054])). Kobaltnitrat und -karbonat liefern bei 700° vollkommen reines Co_3O_4 (Natta[1337, 1480]), Hedvall[1105, 1868])). Ebenso gibt ein Gemenge von $CoCl_2$ und $KClO_3$ bei 600° Co_3O_4 (Hedvall[1105])).

Das durch Glühen von $Co(OH)_3$ oder überhaupt durch Glühen von sauerstoffreicheren Oxyden erhaltene Produkt hat nach Treadwell[1115]), Le Blanc, Möbius[1558]) (vgl. auch S. 475) keine konstante Zusammensetzung, doch wird es von

---

Literatur S. 508.

anderer Seite als Wägungsform bei analytischen Kobaltbestimmungen empfohlen (vgl. u. a. Slawik[904]), Congdon, Chen[1189]), Cernatesco, Vascautanu[1507])).

Nach Schwarzenberg[89]) entsteht *grob kristallisiertes* Co_3O_4 durch Glühen eines trockenen Gemenges von NH_4Cl und CoC_2O_4 oder $CoCl_2$ im Sauerstoff oder an der Luft und Ausziehen des Rückstandes mit heißer konzentrierter Salzsäure (vgl. auch Hess[21]), Gorgeu[295]), Zimmermann[301]), Holgersson[1406])).

Bildungswärme: Mixter[769]) berechnete aus den direkt bestimmten Wärmetönungen der Reaktionen:

$$Co + 2\,Na_2O_2 = Na_2CoO_3 + Na_2O + 61{,}4\ \text{kcal},$$
$$Co_3O_4 + 2\,Na_2O_2 + Na_2O = 3\,Na_2CoO_3 + 68{,}4\ \text{kcal}$$

die Bildungswärme zu

$$3\,Co + 2\,O_2 = Co_3O_4 + 193{,}4\ \text{kcal},$$
$$3\,CoO\ (\text{amorph, s. S. 316}) + \tfrac{1}{2}\,O_2 = Co_3O_4 + 41{,}9\ \text{kcal}.$$

Aus Messungen des Zersetzungsdruckes von Co_3O_4 (s. S. 473) kommt Watanabe[1959]) zu

$$3\,Co + 2\,O_2 = Co_3O_4 + 206{,}1\ \text{kcal bei } 25^0\ C.$$

Die freie Bildungsenergie beträgt nach demselben Autor 181,4 kcal bei 25⁰.

Wegen einer älteren Berechnung der Bildungswärme aus den Zersetzungsdrucken vgl. Biltz[752]).

Eigenschaften: Das von Schwarzenberg gewonnene kristallisierte Produkt bildet stahlgraue, metallglänzende, sehr harte mikroskopische Oktaeder mit schwarzem Strich (vgl. auch Gorgeu[295])).

Nach den anderen Verfahren ergibt sich ein schwarzgraues bis schwarzes Pulver, das unabhängig von der Art der Herstellung und der Farbe stets das gleiche Röntgendiagramm liefert (Hedvall[1105]), Holgersson[1406])). Co_3O_4 besitzt reguläre Symmetrie vom Spinellytpus, isomorph mit Magnetit usw. (Goldschmidt, Barth, Lunde[1239]), Lunde[1405])). Für die Kantenlänge a der Elementarzelle mit 8 Molekülen werden folgende Werte angegeben:

a = 8,02—8,05 Å (Natta[1337, 1480])),
a = 8,108—8,110 Å (Holgersson u. Mitarbb.[1406, 1621])),
a = 8,04 Å (Hendricks, Albrecht[1501])).

Weitere Röntgenaufnahmen bei Hüttig, Kassler[1579]).

Dichte (pyknometrisch) = 6,073 (Rammelsberg[58, 263])), (röntgenographisch) = 6,21 (Natta[1337, 1480])), = 6,17 (Hendricks, Albrecht[1501])), = 6,005 (Holgersson[1406])), = 6,11 (Natta, Passerini[1580])).

Die *spezifische magnetische Massensuszeptbilität* von Co_3O_4 (gewonnen durch Erhitzen von $Co_2O_3 \cdot aq$ auf 285—325⁰) wurde von Merck und Wedekind[1679]) zu etwa $\chi = 32 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Der Wert schwankt verhältnismäßig wenig mit dem titrierbaren Sauerstoff. Herroun, Wilson[1072a]) fanden $\chi = 39$—$43{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Thermokraft, elektrische Leitfähigkeit: Fischer, Dehn, Sustmann[1945]) maßen die Thermokraft von Co_3O_4 und Gemischen desselben mit anderen Oxyden (in 2 mm dicke Tafeln gepreßt und zwecks besseren Kontaktes oberflächlich versilbert) gegen NCT_3-Stahl. Außer der Thermospannung (V) wurde als Maß des elektrischen Leitvermögens die Stromstärke (A) bestimmt, die man dem Element entnehmen kann, wenn man es über einen passenden Widerstand

Literatur S. 508.

(0,02 Ω) kurz schließt. Das Produkt VA = Watt ergibt die Leistung des Elementes. Alle Zahlen haben natürlich nur Vergleichswert, weil die Art der Herstellung der Oxyde, die Vorbehandlung, die Pressung, die Güte des Kontaktes usw. einen großen Einfluß auf die Resultate haben. Tab. 181 enthält einige Zahlenergebnisse für den Fall, daß eine Kontaktstelle auf etwa 750°, die andere auf 50—60° gehalten wurde.

Tabelle 181

Oxydgemisch	V	A	Watt
Co_3O_4	0,175	0,240	0,042
Co_3O_4 + 10% CuO	0,169	0,750	0,127
(CoO + 10% CuO) + 5% Bi_2O_3	0,215	0,710	0,153
[(Co_3O_4 + 10% CuO) + 5% Bi_2O_3] + 2% Ta_2O_5	0,153	2,02	0,309
{[(Co_3O_4 + 10% CuO) + 5% Bi_2O_3] + 2% Ta_2O_5} + 2% MgO	0,164	2,55	0,418

Co_3O_4 besitzt im Vergleich zu anderen Oxyden eine hohe Thermospannung und gleichzeitig eine gute elektrische Leitfähigkeit. Durch Beimengung fremder Oxyde wird die Thermospannung meist nicht wesentlich geändert, dagegen können durch passende Auswahl der Zusätze die Leitfähigkeit und damit die Leistung des Thermoelementes wesentlich gesteigert werden. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Leistung beim Übergang vom reinen Oxyd über das 2-, 3-, 4-Stoffsystem zum 5-Stoffsystem auf den 10fachen Betrag ansteigt.

Über die *Emission* weicher Röntgenstrahlen vgl. Davies[1622]).

Das fein verteilte Co_3O_4 zieht an der Luft Feuchtigkeit an (Braun[177])) und verwandelt sich dabei nach Cross[254]) in $2\,Co_3O_4 \cdot 3\,H_2O$.

Thermischer Zerfall: Bei höherer Temperatur geht Co_3O_4 in CoO über. Nach Wöhler und Balz[1054]) ist Co_3O_4 im CO_2-Strom bei 550° noch beständig, bei 600° tritt schon Gewichtsabnahme ein, gleichzeitig geht die schwarze Farbe in hellbraun über. Aus dem Gleichgewicht $Co_3O_4 + H_2 \rightleftarrows 3\,CoO + H_2O$ (vgl. S. 474) berechneten die Autoren den Zersetzungsdruck von Co_3O_4 bei 450° C zu $p_{O_2} = 3{,}160 \cdot 10^{-25}$ mm Hg.

Direkte Messungen des Zersetzungsdruckes bei höheren Temperaturen, die von Foote, Smith[725]), Le Blanc, Möbius[1558]) und Watanabe[1959]) ausgeführt wurden, ergaben schlecht zusammenstimmende Werte:

t° C	800	850	855	878	897	900	910	928	950	960	970
p_{O_2} mm Hg =	10	28				144	183		521		765[725])
p_{O_2} ,, ,, =			23		81			174		438[1959])	
p_{O_2} ,, ,, =				121—122[1558])							

Die Ursache der Unterschiede scheint in der langsamen Druckeinstellung zu liegen. Nach Le Blanc und Möbius[1558]) muß man durch wiederholtes Überhitzen dafür sorgen, daß die Verzögerungserscheinungen, welche die rasche Gleichgewichtseinstellung verhindern, beseitigt werden. Tut man dies, so ist der Zersetzungsdruck unabhängig von der Zusammensetzung des Bodenkörpers, das System ist also univariant. Watanabe[1959]) überhitzte nicht; er bestimmte die Zersetzungsdrucke bei konstanter Temperatur über Bodenkörpern, deren Zusammensetzung zwischen CoO und einem höheren Oxyd als Co_3O_4 lag. Auf diese Art kam er zu dem Ergebnis, daß das System bei 960° im ganzen untersuchten Bereich divariant sei, unter 928° soll es nahe bei den Zusammensetzungen von CoO und Co_3O_4 ebenfalls divariant, im Zwischengebiet monovariant sein.

Literatur S. 508.

Die oben angeführten Zahlen Watanabes sind Interpolationswerte auf die Zusammensetzung Co_3O_4. Als Bodenkörper sollen nach Watanabe feste Lösungen von CoO und Co_3O_4 auftreten (vgl. dazu S. 476).

Die Änderungen des Wärmeinhaltes (ΔH) und der freien Energie (ΔF^0) der Reaktion $Co_3O_4 \rightleftarrows 3\,CoO + \frac{1}{2}\,O_2$ entsprechen nach Watanabe den Gleichungen:

$$\Delta H = 38972 - 0{,}75\,T + 0{,}00025\,T^2$$
$$\Delta F^0 = 38972 + 1{,}73\,T \log T - 0{,}00025\,T^2 - 36{,}07\,T.$$

Nach Kalmus[915]) geht Co_3O_4 bei $\sim 910^0$ vollkommen in CoO über (vgl. auch S. 476).

Hedvall[966]) nahm die Erhitzungskurven von Co_3O_4 auf. Bei den Temperaturen der Umwandlung von Co_3O_4 in CoO sind haltepunktähnliche Verzögerungsintervalle auf den Kurven festzustellen. Wie die folgende Tabelle zeigt, hängen die Umwandlungstemperaturen von der Art der Herstellung der Co_3O_4-Präparate ab:

Darstellung des Präparates	Mittelpunkt des Verzögerungsintervalls ^{0} C
Aus $CoCO_3$ bei 450^0	922
Aus $Co(NO_3)_2$ bei 450^0	952
Aus höherem Oxyd durch Erhitzen	906
$CoCO_3$ bei 300^0 in CoO verwandelt und dieses bei Raumtemp. an Luft oxydiert	912
$CoCO_3$ bei 600^0 in CoO übergeführt, dieses bei höherer Temp. in Luft oder O_2 oxydiert	938
$CoCO_3$ bei 800^0 in CoO übergeführt, dieses wie vor oxydiert	959

Die beobachteten Unterschiede hängen mit der Sinterung oder Feuerschwindung der Präparate zusammen. Je größer diese ist, desto kleiner ist die Dissoziationsgeschwindigkeit, desto höher liegt also die Temperatur des Verzögerungsintervalls. Es handelt sich hier naturgemäß nicht um Gleichgewichtstemperaturen, was auch daraus hervorgeht, daß die Verzögerungsintervalle bei der Abkühlung der Proben in Sauerstoff bei niedrigeren Temperaturen liegen.

Weiteres über den thermischen Abbau von Co_3O_4 vgl. S. 475ff.

Chemisches Verhalten:

Sauerstoff wird von Co_3O_4 direkt nicht aufgenommen. Beim Glühen im Sauerstoff bleibt sein Gewicht unverändert (Cernatesco, Vascautanu[1507])). Über das System $Co_3O_4 \cdot n\,O_2$ vgl. S. 476.

Wasserstoff reduziert Co_3O_4 über CoO zu Kobaltmetall. Zwischenoxyde bilden sich nicht. Wöhler und Balz[1054]) fanden Beginn der Reduktion bei 350^0 und für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $Co_3O_4 + H_2 \rightleftarrows H_2O + 3\,CoO$ bei 450^0 im Mittel den Wert $K = 34{,}4$. Hieraus ist der oben angeführte Wert des Dissoziationsdruckes berechnet worden.

Nach den Versuchen von Wöhler und Balz müßte also CoO bei 450^0 durch ein Gemisch von Wasserdampf und Wasserstoff, in welchem $[H_2O]/[H_2] > 34{,}4$ ist, zu Co_3O_4 oxydiert werden. Emmett und Shultz[1530]) konnten aber bei ihren Versuchen über das Gleichgewicht $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2$ (vgl. S. 174) niemals die Bildung von Co_3O_4 beobachten. Sie berechnen aus ihren Versuchen, daß ganz abweichend von Wöhler und Balz bei den Temperaturen 603, 788, 1073^0 C Wasserdampf und Wasserstoff im Verhältnis $[H_2O]/[H_2] = 2{,}4 \cdot 10^{12}$, $1{,}3 \cdot 10^{10}$, $1{,}3 \cdot 10^9$ zugegen sein müßten, um eine Bildung von Co_3O_4 zu ermöglichen.

Kohlenoxyd, Kohle, NH_3, NH_4Cl reduzieren Co_3O_4 zu Kobaltmetall (vgl. S. 88).

Von Säuren (HCl, HNO_3, Königswasser) wird das grob kristallisierte Co_3O_4 selbst beim Kochen kaum angegriffen; nur konzentrierte Schwefelsäure löst beim Erhitzen; Kaliumpyrosulfat verwandelt beim Schmelzen in Sulfat. Fein verteiltes Co_3O_4 löst sich in Säuren leichter.

Reduktionsmittel, wie Jodkalium, Oxalsäure, Ferrosalz, Titano-, Stannosalz usw. reduzieren in Anwesenheit von Säuren zu Kobaltoion.

S_2Cl_2 liefert in der Nähe des Siedepunktes des Schwefels $CoCl_2$ (Bourion[760a])).

Beim Erhitzen mit Se_2Cl_2 oder $SeOCl_2$ geht Co_3O_4 langsam in $CoCl_2$ über (Lenher, Kao[1275])), Rây[1134])).

System Co-O

Fein disperses Kobaltooxyd, CoO (vgl. S. 318), nimmt nach Le Blanc und Möbius[1558]) schon bei Zimmertemperatur in Sauerstoffatmosphäre nahezu soviel Sauerstoff auf wie der Bildung von Co_3O_4 entspricht, doch entsteht dieses Oxyd tatsächlich zunächst noch nicht, denn das Röntgenbild zeigt unverändert die Interferenzlinien von CoO. Der aufgenommene Sauerstoff ist aber in aktiver Form zugegen und von dem aktiven Sauerstoff des Oxyduloxydes Co_3O_4 chemisch nicht zu unterscheiden. Wie dieser macht er aus Jodkalium Jod frei, oxydiert Oxalsäure usw. Erhitzt man das Reaktionsprodukt 96 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 400°, so tritt allmählich Umwandlung des Kristallgitters ein, neben den Interferenzlinien von CoO sind nun auch die Linien von Co_3O_4 im Röntgenfilm nachzuweisen. Die Umwandlung erfolgt innerhalb weniger Minuten vollständig, wenn man das Erstprodukt unter einer Atmosphäre von Sauerstoff erhitzt.

Zur Erklärung nehmen Le Blanc und Möbius an, daß sich bei Zimmertemperatur zunächst ein instabiles System $CoO \cdot mO_2$ bilde, das beim Erhitzen in das stabile Co_3O_4 übergehe. In welcher Form der Sauerstoff in dem CoO-Gitter vorhanden ist, läßt sich nicht entscheiden. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß er sich als monomolekulare Schicht auf der Oberfläche der CoO-Teilchen unterbringen läßt.

Wirkt Sauerstoff von Atmosphärendruck von vornherein bei 250—400° auf CoO ein, so wird bedeutend mehr aufgenommen und aktiviert als bei Zimmertemperatur, der Gesamtsauerstoffgehalt der Präparate kann nun ebenso groß oder sogar größer sein als dem Kobaltioxyd, Co_2O_3, entspricht. Die Reaktionsprodukte zeigen aber bei der Röntgenuntersuchung wieder nur die für Co_3O_4 charakteristische Spinellstruktur. Auch andere auf trockenem Wege, z. B. durch Erhitzen von Kobaltnitrat erzeugte Präparate, die nach der chemischen Analyse die Zusammensetzung Co_2O_3 besitzen (vgl. S. 470), zeigen kubische Spinellstruktur, während man doch für das Kobaltioxyd hexagonale bzw. rhomboedrische Symmetrie erwarten würde.

Erhitzt man die Präparate bei Atmosphärendruck auf mehr als 372—373°, so zersetzen sie sich nach Burgstaller[844]) unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Co_3O_4. Der Abbau ist bei etwa 514—581° vollendet. Nach den Untersuchungen von Le Blanc und Möbius nimmt der Dissoziationsdruck bei isotherm geleitetem Abbau (es wurden Isothermen zwischen 330 und 565° C aufgenommen) kontinuierlich in dem Maße ab, wie sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff in dem Bodenkörper vermindert. Das System ist also divariant, der Bodenkörper besteht demnach aus einer einheitlichen Phase.

Zur Deutung dieser Verhältnisse sind zwei Annahmen möglich, nämlich 1. die Verbindung Kobaltioxyd Co_2O_3 existiert und ist in den Präparaten, die nach

der chemischen Analyse diese Zusammensetzung besitzen, vorhanden, aber nicht in der normalen hexagonalen Form, sondern in einer kubischen Form mit Spinellgitter. Für diese Annahme, die Hendricks, Albrecht[1501]), Merck und Wedekind[1679]) befürworten, spricht, daß bei Ferrioxyd außer der normalen hexagonalen eine kubische Form sichergestellt ist (vgl. Bd. IV/3, 2, B 273). Die kontinuierliche Druckabnahme beim isothermen Abbau ist dann zwanglos durch Mischkristallbildung zwischen Co_2O_3 und Co_3O_4, deren Kristallgitter ja übereinstimmen würde, zu erklären (vgl. auch Burgstaller[844])).

2. Die Verbindung Co_2O_3 ist auf trockenem Wege nicht herstellbar, eine Auffassung, die u. a. Goldschmidt, Barth, Lunde[1239, 1405]), Holgersson[1406]), Natta, Strada[1480]), Hedvall[1105]), Le Blanc, Möbius[1558]) vertreten. Nach Le Blanc, Möbius[1558]) handelt es sich bei den Körpern, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten, als der Verbindung Co_3O_4 zukommt, um ein instabiles System $Co_3O_4 \cdot nO_2$, das analog dem oben erwähnten System $CoO \cdot mO_2$ aufgebaut ist. Beim isothermen Abbau muß sich das System $Co_3O_4 \cdot nO_2$ als divariant erweisen.

Die Auffassung von Le Blanc und Möbius ist der unter 1. gemachten Annahme vorzuziehen, weil es möglich ist, den Sauerstoffgehalt der Kobaltoxydpräparate kontinuierlich bis auf Werte zu steigern, die höher sind als der Formel Co_2O_3 entspricht und weil außerdem die Existenz des Systems $CoO \cdot mO_2$ analoge Verhältnisse bei Co_3O_4 erwarten läßt.

Der angelagerte Sauerstoff in dem System $Co_3O_4 \cdot nO_2$ unterscheidet sich nach Le Blanc und Möbius in gewisser Hinsicht chemisch von dem in dem Gitter Co_3O_4 enthaltenen aktiven Sauerstoff. Gegenüber Jodkalium ist er zwar ebenso aktiv wie dieser. Läßt man die Präparate dagegen auf mit Schwefelsäure versetzte Oxalsäurelösung in der Siedehitze einwirken, so bewirkt nur der aktive Sauerstoff des Co_3O_4 eine Oxydation der Oxalsäure, während der nicht in das Gitter stabil eingebaute Sauerstoff gasförmig entweicht. Nach Merck und Wedekind[1679]) wird der über Co_3O_4 hinaus vorhandene Sauerstoff in einem CO-Luftgemisch vollkommen wegreduziert, während das Co_3O_4 selbst nicht angegriffen wird.

Unterwirft man Co_3O_4 dem isothermen Abbau, so stellt sich nach Le Blanc und Möbius unabhängig von der Zusammensetzung des Bodenkörpers ein konstanter Dissoziationsdruck ein. Für 878° ergab er sich zu 121—121,5 mm Hg (vgl. dazu S. 473). Hier liegt also ein univariantes System vor, entsprechend dem Gleichgewicht $Co_3O_4 \rightleftarrows 3\,CoO + \frac{1}{2}\,O_2$. Das instabile System $CoO \cdot mO_2$ kann hier keine Störung verursachen, weil es bei der in Betracht kommenden Temperatur nicht mehr existenzfähig ist. Burgstaller vermutete, daß sich beim Abbau des Co_3O_4 Mischkristalle zwischen diesem und CoO bilden. Doch lassen die Unterschiede in der Kristallstruktur und in den Gitterdimensionen der beiden Komponenten die Mischkristallbildung sehr unwahrscheinlich erscheinen. (Vgl. aber die Untersuchungen von Watanabe, S. 473.)

An der Luft ist der Übergang von Co_3O_4 in CoO bei ungefähr 905—925° vollzogen (vgl. S. 473). Das Kobaltooxyd ist bis zu hohen Temperaturen beständig. Sein thermischer Abbau ist noch nicht genau untersucht (vgl. S. 317).

Zusammengefaßt ergibt sich aus dem vorstehend Gesagten, daß in dem System Co—O in Abwesenheit von Wasser nur zwei Oxyde des Kobalts sicher existieren, nämlich die Oxyde CoO und Co_3O_4. Neben überschüssigem Sauerstoff ist das erste bei Temperaturen über 900°, das zweite unter dieser Temperatur beständig. Grobdisperses CoO ist jedoch auch bei niedriger Temperatur an der Luft oder im Sauerstoff existenzfähig. Die Existenz der Verbindung Co_2O_3 ist fraglich. Zwischenoxyde zwischen den genannten Verbindungen, die in der älteren Literatur

Literatur S. 508.

in größerer Zahl verzeichnet sind, dürften nicht existieren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich in diesen Fällen um Gemische der beiden sichergestellten Oxyde oder um die instabilen Systeme $CoO \cdot m\, O_2$ oder $Co_3O_4 \cdot nO_2$.

Etwas anders liegen die Existenzverhältnisse der Kobaltoxyde in Gegenwart von Wasser. Hier ist außer CoO und Co_3O_4 ein Kobaltoxyd Co_2O_3 mit hexagonalem Gitter sichergestellt (S. 471), ferner lassen sich hydratisierte Niederschläge herstellen, die mehr aktiven Sauerstoff enthalten als der Formel Co_2O_3 entspricht. Manche von ihnen kommen der Zusammensetzung CoO_2 sehr nahe. Das früher angenommene Kobaltsuperoxyd dürfte aber nicht existieren, weil alle sauerstoffreichen Niederschläge Röntgenphotogramme liefern, die mit jenen von $Co_2O_3 \cdot aq$ identisch sind (vgl. S. 470). Vielleicht handelt es sich ähnlich wie in den oben erwähnten Fällen um instabile Systeme $Co_2O_3 \cdot m\, O_2 \cdot aq$.

Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktionen $Co + H_2O \rightleftarrows CoO + H_2$ und $3\, CoO + H_2O \rightleftarrows Co_3O_4 + H_2$ vgl. S. 174, 474.

In Verbindung mit Metalloxyden ist Co_2O_3 viel beständiger als im freien Zustande. Man kennt eine größere Zahl Verbindungen von der Formel $MeO \cdot Co_2O_3$, die durchwegs Spinellstruktur besitzen. Das Kobaltoxyduloxyd ist auch zu diesen Verbindungen zu zählen ($Co_3O_4 = CoO \cdot Co_2O_3$). In der älteren Literatur sind auch Verbindungen von CoO_2 mit Metalloxyden beschrieben. Die Einheitlichkeit dieser Körper ist aber nicht sichergestellt (vgl. S. 478).

Verbindungen von Co_2O_3 mit Basen (Kobaltite, Kobaltspinelle)

Während Kobaltioxyd an sich sehr unbeständig, wasserfrei wahrscheinlich gar nicht existenzfähig ist, bildet es mit basischen Metalloxyden ziemlich beständige Verbindungen der allgemeinen Formel $MeO \cdot Co_2O_3 = MeCo_2O_4$, worin Me ein zweiwertiges Metall bedeutet. Man kennt Verbindungen mit Me = Mg, Zn, Cu, Mn, Ni, Co. Die Verbindung $Co \cdot Co_2O_4 = Co_3O_4$ ist bereits oben behandelt worden.

Die Doppeloxyde werden erhalten, indem man ein Lösungsgemisch von 2 Molen Kobaltnitrat und 1 Mol Metallnitrat eindampft und den Trockenrückstand in der Bunsenflamme glüht, oder auch, indem man aus dem Lösungsgemisch die Hydroxyde mit Alkalilauge fällt, filtriert und schwach glüht (Holgersson, Karlsson[1621]), Natta u. Mitarb.[1508, 1581])). Nach Hedvall u. Nilsson [1868]) erfolgt die Bildung von $ZnCo_2O_4$ (und wahrscheinlich auch die der anderen Doppeloxyde) nach dem Schema: $MeO + CoO \cdot Co_2O_3 = MeO \cdot Co_2O_3 + CoO$.

Die Kobaltite bilden meist schwarze Pulver, welche im Röntgenbild kubische Struktur vom Spinelltypus zeigen. Die Kantenlängen a der Elementarzellen und die aus den Röntgenaufnahmen berechneten Dichten D sind in Tabelle 182 angeführt:

Tabelle 182

Gitterdimensionen und Dichten von Kobaltiten

	a	D	Autor
$MgCo_2O_4$	8,107 Å	4,96	Holgersson, Karlsson[1621])
$ZnCo_2O_4$	8,06		Natta, Strada[1508])
	8,108	5,94	Holgersson, Karlsson[1621])
$CuCo_2O_4$	8,039	6,28	Holgersson, Karlsson[1621])
$MnCo_2O_4$	8,268		Holgersson, Karlsson[1621])
$NiCo_2O_4$	8,112		Holgersson, Karlsson[1621])
$CoCo_2O_4$	8,108		Holgersson, Karlsson[1406, 1621])
	8,05	6,21	Natta, Schmid[1337])
	8,04	6,17	Hendricks, Albrecht[1501])

Literatur S. 508.

Bei höherer Temperatur dissoziieren die Verbindungen unter Abgabe von Sauerstoff. Es hinterbleiben meist feste Lösungen von CoO und dem zweiten Metalloxyd (bei Co_3O_4 hinterbleibt CoO, vgl. S. 473).

In Säuren sind die Spinelle schwer löslich, sie lösen sich aber meist in warmer konzentrierter Salzsäure, von Alkalilauge werden sie nicht angegriffen.

Nachstehend einige ergänzende Daten für die einzelnen Salze:

$MgCo_2O_4$ ist paramagnetisch. Der Übergang in die feste Lösung von MgO und CoO mit NaCl-Gitter (vgl. S. 323) vollzieht sich bei etwa 800° (Holgersson, Karlsson[1621]), vgl. auch Natta, Passerini[1581])).

$ZnCo_2O_4$, harte, tiefgrüne, fast schwarze Masse (Natta, Strada[1508])), paramagnetisch (Holgersson, Karlsson[1621])), die Bildung aus ZnO und Co_3O_4 erfolgt bei 700° sehr langsam, bei 750° rasch (Hedvall, Nilsson[1868])), bei 900 bis 1000° geht das Salz in die feste Lösung von CoO und ZnO über, und zwar um so leichter, je geringer der Druck ist (Natta, Passerini[1581]), vgl. auch S. 324).

$CuCo_2O_4$ ist paramagnetisch, in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure unlöslich, bis 850° beständig. Das Verhalten bei höherer Temperatur ist nicht untersucht (Holgersson, Karlsson[1621])). Veil[1623]) stellte magnetische Untersuchungen an Niederschlägen an, die aus Kobalt- und Kupfersalzlösungen verschiedener Mischungsverhältnisse mit Hypochlorit gefällt wurden. Die Niederschläge wurden teils direkt, teils nach dem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120° geprüft. Alle Niederschläge sind paramagnetisch, der magnetische Koeffizient nimmt beim Erhitzen nur wenig zu.

$MnCo_2O_4$ ist paramagnetisch. Der Übergang in die Mischkristalle von MnO und CoO ist bei 850° noch nicht vollständig vollzogen. Aus den bisherigen Untersuchungen allein läßt sich nicht entscheiden, ob das Mangan in der Verbindung tatsächlich der angegebenen Formel entsprechend ausschließlich zweiwertig ist; es könnte auch ein isomorphes Gemenge von der Zusammensetzung $(Mn, Co)O \cdot (Mn, Co)_2O_3$ vorliegen (Holgersson, Karlsson[1621])).

$NiCo_2O_4$ ist zum Unterschied von den anderen Doppeloxyden stark ferromagnetisch. Der Übergang in die feste Lösung von NiO und CoO vollzieht sich bei etwa 850°. Ebenso wie bei der Manganverbindung ist bis zur Entscheidung durch weitere Versuche außer der Formel $Ni \cdot Co_2O_4$ die Zusammensetzung $(Ni, Co)O \cdot (Ni, Co)_2O_3$ in Betracht zu ziehen (Holgersson, Karlsson[1621])).

Alkalisalze vom Typus $M^I_2(Co_2O_4) = M^ICoO_2$ sind nicht bekannt.

Verbindungen von Kobaltperoxyd mit basischen Oxyden

Die im folgenden angeführten Verbindungen werden als Derivate des für sich nicht existenzfähigen Kobaltperoxydes aufgefaßt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß eine genauere Untersuchung der Körper zu abweichenden Ergebnissen führen wird.

Na_2CoO_3 $= Na_2O \cdot CoO_2$ soll nach Mixter[769]) in der Schmelze von Kobaltmetall oder Kobaltoxyden mit Natriumsuperoxyd vorhanden sein. Für die Wärmetönung der zugehörigen Reaktionen wurde gefunden:

$$Co + 2\,Na_2O_2 = Na_2CoO_3 + Na_2O + 61{,}4\ \text{kcal} \quad (1)$$
$$Co_3O_4 + 2\,Na_2O_2 + Na_2O = 3\,Na_2CoO_3 + 68{,}4\ \text{kcal} \quad (2)$$
$$CoO\ (\text{amorph}) + Na_2O_2 = Na_2CoO_3 + 30{,}3\ \text{kcal.} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich für die Bildungswärme von Na_2CoO_3:

aus (1): $Co + O_2 + Na_2O = Na_2CoO_3 + 100{,}2$ kcal,
aus (2): $Co_3O_4 + O_2 + 3\ Na_2O = Na_2CoO_3 + 107{,}2$ kcal,
aus (3): CoO (amorph) $+ \frac{1}{2} O_2 + Na_2O = Na_2CoO_3 + 49{,}7$ kcal.

$K_2Co_4O_8$ $= K_2O \cdot CoO \cdot 3\ CoO_2$ entsteht nach Bellucci und Dominici[703]) beim Schmelzen von Kobaltoxyden oder von Kobaltkarbonat mit überschüssigem KOH. Der Schmelzrückstand ist mit 12%iger Kalilauge auszuwaschen. Dünne, stahlgraue Blättchen, die sich mit Wasser sofort zersetzen, wobei das Wasser stark alkalische Reaktion annimmt. Salzsäure löst unter Chlorentwicklung, 2%ige Salpetersäure hinterläßt nach mehrstündigem Digerieren $Co_2O_3 \cdot aq$.

Becquerel[22]), Hess[21]), Schwarzenberg[89]), Pebal[93]), Mayer[94]) hatten auch schon die Schmelzprodukte von Kobaltoxyd oder -karbonat mit KOH untersucht. Da sie aber die leichte Hydrolisierbarkeit der Körper nicht beachteten, kamen sie zu abweichenden Zusammensetzungen (Bellucci, Dominici[703])).

$MgO \cdot CoO_2$ entsteht nach Dufau[463]) beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Teilen Kobaltoxyd und 1 Teil Magnesiumoxyd im Lichtbogenofen in Form mikroskopischer, granatroter Lamellen oder metallglänzender Fragmente. Dichte $D^{20^\circ} = 5{,}06$. Salzsäure löst unter Chlorentwicklung, Flußsäure löst ebenfalls leicht, Salpeter- und Schwefelsäure greifen schwer an. Trockenes HCl oder HF-Gas führen in CoF_2 oder $CoCl_2$ über. Schwefel, Chlor oder Brom reagieren unterhalb Rotglut. Serres[1805]) untersuchte die magnetischen Eigenschaften von Dufaus Präparat. Zwischen -183^0 und $+186^0$ C ist die $1/\chi$-T-Kurve gekrümmt, zwischen 233° und 549° geradlinig. Hier gilt also die Curie-Weisssche Gleichung $\chi_m (T - \Theta) = C$ (vgl. S. 55). Es ergaben sich die Werte: $\Theta = -164{,}5$, $C = 4{,}261$, daher die Magnetonenzahl $p = 28{,}97$. Die stark negative Curie-Temperatur Θ ist auffallend. Hedvall (nach [1621])) konnte Dufaus Angaben nicht bestätigen; vgl. auch „Mischkristalle" CoO—MgO, S. 322.

$BaO \cdot 2\ CoO_2$, schwarze hexagonale Kristalle, und **$BaO \cdot CoO_2$**, schwarze irisierende Prismen, bilden sich beim Erhitzen eines Gemenges von 15 g Bariumchlorid oder Bromid, 5—6 g wasserfreiem Baryt und 1 g Kobaltoxyd, und zwar entsteht die erste Verbindung bei Rotglut, die zweite bei 1000—1100°. Bei längerem Erhitzen zersetzen sich die Verbindungen. Sie sind in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich (Rousseau[343])). Nach Hedvall, Zweigberck[1023a]) reagieren CoO oder Co_3O_4 mit BaO_2 zwischen 175 und 425° unter Wärmeentwicklung und Bildung eines schwarzen Reaktionsproduktes, das möglicherweise ein Baryumkobaltit ist.

$CoO \cdot 2\ CoO_2 \cdot 2\ H_2O$ entsteht nach Hofmann und Hiendlmaier[668]) beim Eintragen von Kobaltoxyd in geschmolzenes Kaliumperoxyd. Sechsseitige, stark glänzende Täfelchen, die hier und da rosettenartige Verwachsungen bilden. Sie bleiben bei 110° unverändert, bei heller Rotglut wird H_2O und O_2 unter Bildung von Co_3O_4 abgegeben. In starker Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich, konzentrierte Schwefelsäure greift erst in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung an.

Verbindungen von Co^{III} mit S, Se, Te und anderen Metalloiden werden später bei „Verbindungen unbestimmter Wertigkeit" (S. 569ff.) behandelt.

Kobaltichlorat, -bromat, -jodat, -perjodat sind nicht bekannt. Ammine der Salze sind im Abschnitt Kobaltiammine angeführt.

Literatur S. 508.

Kobaltiperchlorat wurde von Fichter und Goldach[1718]) in Lösung durch Elektrolyse einer Lösung von Kobaltoperchlorat in 20%iger Perchlorsäure bei —10⁰ hergestellt. Anoden- und Kathodenraum werden durch ein Tondiaphragma getrennt. Als Kathodenflüssigkeit dient 20%ige Perchlorsäure. In dem Maße, wie die Oxydation des Kobalts stattfindet, schlägt die Farbe der Lösung von rot in blau um. Die Stromausbeute steigt mit der Konzentration der Lösung an Kobaltoion bis zu fast theoretischen Werten, mit Erhöhung der Stromdichte sinkt die Stromausbeute.

Auch Fluorgas bewirkt eine Oxydation von Kobaltoperchlorat bei 0^0, die Ausbeute ist aber schlecht, wahrscheinlich weil sich intermediär H_2O_2 bildet, das das erzeugte Kobalt (3)-Salz immer wieder zerstört.

Die Kobaltiperchloratlösung macht aus Salzsäure Chlor frei, Kaliumjodid wird zu Jod oxydiert.

In festem Zustande konnte das Perchlorat nicht erhalten werden.

Kalium-Kobaltifulminat, $K_5[Co_2(ONC)_{11}] \cdot 22\, H_2O$, aus Kaliumfulminat- und $CoSO_4$-Lösung. Gelbe Nadeln, die aus Wasser umkristallisiert werden können. Salz und Lösung zersetzen sich rasch. Über P_2O_5 wird das Salz wasserfrei und ist dann längere Zeit haltbar. Über der Flamme detoniert es heftig (Wöhler, Berthmann[1631])).

Kobaltisulfit und Sulfitokobaltiate

Kobaltisulfit ist nach Geuther[136]), J. Meyer[564a]) in der dunkelbraunen Lösung enthalten, die beim Auflösen von Kobaltihydroxyd in schwefliger Säure bzw. in konzentrierter Ammoniumsulfitlösung entsteht (vgl. auch S. 332). Es ist wahrscheinlich, daß ein Co^{III}-Sulfitkomplex bei der durch Kobaltsalze katalysierten Oxydation von SO_3'' zu SO_4'' eine wesentliche Rolle spielt (s. S. 195).

Kobaltisulfit-Doppelsalze sind mehrfach hergestellt.

Bis auf zwei, nämlich $Na_2SO_3 \cdot Co_2(SO_3)_3$ (Schultze[144])) und $K_2SO_3 \cdot Co_2(SO_3)_2$ (Geuther[136]), Schultze[144])), deren Zusammensetzung aber nicht sichergestellt scheint, entsprechen alle Doppelverbindungen der allgemeinen Formel $Me_3[Co(SO_3)_3]$, worin Me ein einwertiges Metall bedeutet (Berglund[205])). Jantsch und Abresch[1585]) stellten durch Überführungsversuche an der Lösung des Lithiumsalzes fest, daß das Kobalt mit dem Sulfitrest an die Anode wandert. Die Salze sind demnach als Verbindungen des komplexen Anions $[Co(SO_3)_3]'''$, als Trisulfitokobaltiate, aufzufassen. Die freie Säure $H_3[Co(SO_3)_3]$ konnte Berglund[205]) nicht erhalten.

Bis auf das Lithiumsalz sind alle Sulfitokobaltiate in Wasser praktisch unlöslich.

$Li_3[Co(SO_3)_3] \cdot 4\, H_2O$ wurde von Jantsch und Abresch[1585]) durch Eingießen einer konzentrierten Lösung von Lithium-Kobaltinitrit in eine siedende Lösung von Lithiumsulfit gewonnen. Rotbrauner, kristalliner Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol, Äther und Trocknen im Vakuum luftbeständig ist. In Wasser mit rotbrauner Farbe zu einer bei Luftabschluß haltbaren Lösung löslich. An der Luft scheidet sich nach einigen Tagen $Co(OH)_3$ ab. Die Lösung leitet den elektrischen Strom schlecht, für die molare Leitfähigkeit μ_{25^0} wurden z. B. folgende Werte gefunden: $v = 14{,}90\,l : \mu_{25^0} = 36{,}7$, $v = 476{,}8 : \mu_{25^0} = 71{,}1$, während für ein 4ioniges Salz eine molare Leitfähigkeit von etwa 400 zu erwarten wäre. Da die Lösung weiter den Tyndall-Effekt, die Brownsche Bewegung zeigt und da das Lithiumsalz beim Schütteln mit Wasser von 35^0 eine tief braunrote

Literatur S. 508.

Gallerte liefert, muß man schließen, daß das Salz zum großen Teil kolloid in Lösung geht.

Die Lösung des Lithiumsalzes gibt mit anderen Metallsalzen Niederschläge der entsprechenden Sulfitosalze; durch Säuren wird der Komplex unter Bildung von Kobalt(2)-salzen zersetzt, Alkalilauge scheidet $Co(OH)_3$ ab, Ammoniak und Ammoniumsalze geben in der Wärme komplexe Ammine (vgl. im Abschnitt Kobaltiammine).

$Na_3[Co(SO_3)_3] \cdot 4\,H_2O$ fällt beim Eingießen einer konzentrierten Lösung von Natriumkobaltinitrit in eine siedende konzentrierte Lösung von Natriumsulfit aus (Hahn, Meier, Siegert[1320]), Meier[1106]), Siegert[1164]), Jantsch, Abresch[1585])). Versuche, das Salz durch Umsetzung von $Na_3Co(CN)_6$, $Na_3[Co(C_2O_4)_3]$ oder einer mit H_2O_2 oxydierten azetathaltigen Kobaltsalzlösung mit Natriumsulfit zu erhalten, schlugen fehl (Jantsch, Abresch[1585])).

Orangeroter (ziegelroter) kristallinischer Stoff, der sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr bald zersetzt, aber trocken luftbeständig ist. Auch unter Wasser, in dem er sich nicht löst, ist er bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. Beim Kochen mit Wasser soll nach Siegert[1164]) ein Zerfall nach $Na_3[Co(SO_3)_3] = Na[Co(SO_3)_2] + Na_2SO_3$ stattfinden, doch konnten Jantsch und Abresch[1585]) nur Zerfall in $Co(OH)_3$ feststellen.

In Ammoniak und Ammoniumsalzen ist das Salz leicht unter Bildung von Amminen löslich (vgl. im Abschnitt Kobaltiammine). Vielleicht ist die von Schultze[144]) erhaltene Verbindung (s. oben) mit $Na_3(Co(SO_3)_3)$ identisch.

$K_3[Co(SO_3)_3] \cdot 6\,H_2O$ scheidet sich aus der Lösung des Lithiumkobaltisulfites auf Zusatz eines Kaliumsalzes ab. Feinkörniges, in trockenem Zustande luftbeständiges Pulver, in Wasser und anderen Lösungsmitteln völlig unlöslich (Jantsch, Abresch[1585])).

$(NH_4)Co[Co(SO_3)_3] \cdot 7\,H_2O$ bildet sich nach Berglund[205]) beim Sättigen der ammoniakalischen, an der Luft braun gefärbten Lösung eines Kobaltsalzes mit SO_2 als gelbliche undeutlich kristallinische Fällung. Aus der Mutterlauge kristallisiert das Salz $(NH_4)_4Co[Co(SO_3)_3]_2 \cdot 8\,H_2O$ in kleinen braunen, scharf ausgebildeten rhombischen Kristallen, die in Wasser kaum löslich sind.

Aus der Lösung des Salzes $(NH_4)Co[Co(SO_3)_3] \cdot 7\,H_2O$ in verdünnter Salpeter oder Salzsäure stellte Berglund[205]) durch doppelte Umsetzung die folgenden Salze in Form rotgelber, amorpher, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschläge her ($[Co(SO_3)_3]''' =$ (Kompl.)): K_4Co(Kompl.)$_2$, Ba_3(Kompl.)$_2$, Ca_3(Kompl.)$_2$, Co_3(Kompl.)$_2$, Bi_2(Kompl.)$_2$, Ag_4Co(Kompl.)$_2$, Ag_3(Kompl.). Die Verbindungen sind wasserhaltig, der Wassergehalt wurde aber meist nicht bestimmt.

Kobalt (3)-sulfat, Kobaltisulfat, $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ (der Wassergehalt wurde von Marshall[380]) bestimmt, er ist aber wegen der großen Zersetzlichkeit des Salzes nicht sicher, vgl. Fichter, Wolfmann[1298])).

Das Salz entsteht nach Marshall[380]), sowie Copaux[628]), bei der Elektrolyse einer mit $CoSO_4$ gesättigten verdünnten Schwefelsäure in einem mit Diaphragma und gekühlter Platinanode versehenen Apparat. Nach Swann und Xanthakos[1787]) ist es empfehlenswert, mit einer Lösung zu arbeiten, die in bezug auf Schwefelsäure 10 n ist; die Stromdichte kann zwischen 0,01—0,2 Amp./cm² wechseln.

Fichter und Wolfmann[1298]) stellten das Salz durch Einleiten von Fluorgas in eine eisgekühlte, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung von Kobaltsulfat her (24 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 125—150 cm³ 8 n-H_2SO_4). Nach einstündigem Ein-

Literatur S. 508.

leiten schlägt die Farbe der Lösung von rot in dunkel blaugrün um, und in einer weiteren halben Stunde beginnt, durch starkes Kühlen befördert, die Abscheidung von Kobaltisulfat. Über den Chemismus des Oxydationsvorganges vgl. Fichter[1338, 1512a]), Jones[1568])).

Nach Brunner[1624]) läßt sich Kobaltisulfat auch durch Einwirkung von Ozon auf eine schwefelsaure Lösung von Kobaltosulfat gewinnen. Die Ausbeute ist allerdings viel kleiner als bei der Herstellung mit Fluor. Über die Co^{III}/Co^{II}-Gleichgewichte in Gegenwart von Ozon vgl. Jahn[731]), sowie S. 151.

Weiteres über die Oxydierbarkeit von gelöstem Kobaltosulfat zu Kobaltisulfat vgl. bei Jannasch, Gottschalk[669]), Foerster[1082b])).

Eigenschaften: Blaue, dünne, glänzende Nadeln (Marshall[380])), blaugrüne glänzende Blättchen (Fichter, Wolfmann[1298]), Swann, Xanthakos[1787])), die sich in trockener Atmosphäre oder bei mäßigem Erwärmen zu einem erst braunen, dann rötlichen Pulver zersetzen. An feuchter Luft ist das Salz beständiger (Marshall[380])), und zwar um so mehr, je gründlicher es gereinigt wurde (Fichter, Wolfmann[1298])).

Der Atommagnetismus des Kobalts im Kobaltisulfat ist nach Messungen von Weber[826]) etwa 0,477mal kleiner als der im Kobaltosulfat.

Über die Potentiale von $Co^{\cdot\cdot\cdot}$—$Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen vgl. S. 151.

Eiskaltes Wasser zersetzt rasch, warmes Wasser augenblicklich unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von $CoSO_4$. Verdünnte Schwefelsäure löst zu einer grünen Lösung, die kalt einige Tage beständig ist.

Auch konzentrierte Salpetersäure löst in der Kälte mit grüner Farbe, konzentrierte Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. In der Wärme zersetzen sich die Lösungen rasch, Salzsäure löst unter Chlorentwicklung, aus Jodkalium wird Jod ausgeschieden, Alkalilauge scheidet $Co(OH)_3$ ab (Marshall; Fichter, Wolfmann). Ameisen-, Zitronen-, Malon-, Weinsäure werden nahezu quantitativ zu CO_2 oydiert, Essigsäure wird wenig angegriffen, Äthylalkohol gibt viel Aldehyd und Essigsäure, Azeton gibt viel Essigsäure, außerdem CO_2; Glyzerin geht hauptsächlich in Ameisensäure über usw. Zur Erzielung guter Oxydationswirkung muß ein sehr großer Überschuß an Kobaltisulfat angewendet werden, weil sich viel davon unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, welcher Vorgang durch die organischen Stoffe anscheinend katalysiert wird (Swann, Xanthakos[1787])).

Doppelsalze von Kobaltisulfat entsprechen dem Typus $Me^{I}Co(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (Kobaltialaune). Sie sind mit den Alaunen von Aluminium, Chrom, Eisen usw. isomorph, durch Wasser werden sie sofort zersetzt.

$KCo(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ fällt nach Copaux[628]) beim Vermischen äquivalenter Mengen der gekühlten Lösungen von Kaliumsulfat und Kobaltisulfat in Form kleiner dunkelblauer, oktaedrischer Kristalle aus (vgl. auch Marshall[380])).

$(NH_4)Co(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. Kobaltisulfat wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit annähernd der berechneten Menge Ammoniumsulfat versetzt und unter Durchgang eines schwachen Stromes alles gelöst, worauf sich der Alaun in oktaedrischen Kristallen abscheidet (Marshall[380])). Dampfdruck p in mm Hg bei den Temperaturen t° C:

t =	15	22,5	28	30	35,5	(Müller[1210a])).
p =	6,5	19,5	40	50,5	91	

$RbCo(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Kobaltosulfat in Gegenwart von Rubidiumsulfat in einem mit Diaphragma versehenen Apparat (Howe, O'Neal[504]), Locke[563])), oder analog dem Kaliumsalz aus den gekühlten Lösungen von Kobaltisulfat und Rubidiumsulfat (Copaux[628])).

Literatur S. 508.

Tiefblaue Oktaeder, die an trockener Luft ziemlich beständig sind, sich aber an feuchter Luft alsbald zersetzen. Im Vakuum über Schwefelsäure werden die Kristalle ohne weitere Zersetzung maronenbraun. Nach Locke schmilzt das Salz (kongruent?) bei 47°.

$CsCo(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, nach Howe und O'Neal[504]) dem Rubidiumsalz in Bildung und Verhalten ähnlich, nach Ephraim und Wagner[988]) grüne Verbindung. Wasserdampftension bei 27° 4 mm, bei 39° 25 mm. Oberhalb 40° findet nach Ephraim, Wagner[988]) bereits Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Umschlagen der grünen Farbe in rosa statt, nach Locke[563]) schmilzt das Salz (unter Zersetzung?) bei 63°.

Kobaltiselenat, $Co_2(SeO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$, wird analog dem Kobaltisulfat bei der Elektrolyse einer auf —10° gekühlten Lösung von Kobaltoselenat in 40%iger Selensäure erhalten. Kristallinische, sehr unbeständige Substanz (Copaux[628])).

Kobalt (3)-nitrit und seine Komplexverbindungen

Kobaltinitrit ist nicht bekannt, dagegen sind Doppel- bzw. Komplexsalze desselben in großer Zahl hergestellt worden. In allen diesen Verbindungen ist das Kobalt Bestandteil komplexer nitrithaltiger Anionen. Im folgenden sind die Salze nach der Zusammensetzung dieser Anionen eingeteilt. Die größte Gruppe bilden die Hexanitritokobaltiate mit dem Anion $[Co(NO_2)_6]'''$, die zuerst behandelt werden. Weitere Reihen von Salzen ergeben sich durch Ersatz einzelner Nitritgruppen durch Hydroxylgruppen oder durch organische Reste.

6-Nitrito-Kobaltiate

Geschichte. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das Kaliumsalz, $K_3[Co(NO_2)_6]$ ist 1847 von Fischer[54]) gefunden worden. Er selbst, wie auch Saint-Èvre[76]) betrachteten das Salz als Doppelnitrit von Co^{II}, und erst Stromeyer[90]) vermutete darin Co^{III}; eine einigermaßen zutreffende Formel wurde von Erdmann[160]) aufgestellt, der aber die Frage nach der Wertigkeit des Kobalts unentschieden ließ. Erst Sadtler[186]) hat sich für die noch heute geltende Formel entschieden, die dann von Rosenheim und Koppel[487]) gesichert wurde; ausführliche Angaben zur Geschichte dieser Verbindung findet man in der zuletzt genannten Abhandlung. Die ungemein lebhafte Beschäftigung der Chemiker mit den Kobaltinitriten liegt in deren vielseitiger analytischen Anwendbarkeit begründet.

Darstellung. Versetzt man eine $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung mit überschüssigem $NaNO_2$ und säuert mit Essigsäure an, so entsteht unter Entwicklung von NO eine — je nach der Konzentration — gelb bis tiefbraunrot gefärbte Lösung, in der das Komplexion $[Co(NO_2)_6]'''$ vorhanden ist, das sich wahrscheinlich nach: $Co^{\cdot\cdot} + 7\,NO_2' + 2\,H^{\cdot} = [Co(NO_2)_6]''' + NO + H_2O$ bildet. (Suzuki[800]) nimmt eine sehr viel verwickeltere Bildungsreaktion an; vgl. S. 490). Möglicherweise nimmt auch Luftsauerstoff an der Reaktion teil.

Dieselbe Lösung kann auch erhalten werden durch längeres Einleiten von N_2O_3 (nitrose Gase) in eine Aufschlämmung von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3 \cdot aq$ in $NaNO_2$-Lösung; vgl. hierzu Kobaltonitrit. Wird für eines dieser Verfahren Kaliumnitrit angewendet, so erhält man unmittelbar das wenig lösliche $K_3[Co(NO_2)_6]$ in fester Form, ebenso mit den Nitriten von NH_4, Ba usw. (s. unten).

Physikalische Eigenschaften. Die festen Kobaltinitrite sind gelb, gelbbräunlich, gelbgrünlich gefärbt.

Die Alkalisalze kristallisieren regulär, wasserfrei. Für die Kantenlänge a der 4 Moleküle enthaltenden Elementarzelle und die aus den Röntgendaten berechneten Dichten D werden von Ferrari, Colla[1969]) folgende Werte angegeben:

	a (Å)	D		a (Å)	D
$K_3Co(NO_2)_6$	10,44 ± 0,02	2,64	$(NH_4)_3Co(NO_2)_6$	10,81 ± 0,02	2,00
$Rb_3Co(NO_2)_6$	10,73 ± 0,01	3,18	$NaRb_2Co(NO_2)_6$	10,39	
$Cs_3Co(NO_2)_6$	11,15 ± 0,01	3,51	$NaCs_2Co(NO_2)_6$	10,70	
$Tl_3Co(NO_2)_6$	10,72 ± 0,02	5,10	$NaTl_2Co(NO_2)_6$	10,25	

Außer dem stark löslichen Natriumsalz (und den löslichen Salzen organischer Basen) sind fast alle Verbindungen sehr wenig löslich, insbesondere die Salze von K, Rb, Cs, Tl.

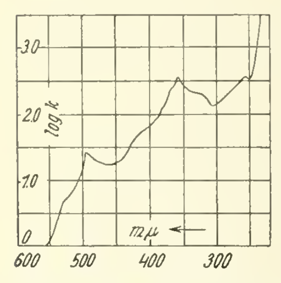


Fig. 138. Lichtabsorption von $Na_3[Co(NO_2)_6]$-Lösung nach Samuel[1820]). k = Absorptionskoeffizient nach $J = J_0 \cdot 10^{-kcd}$ (d = Schichtdicke, c = Mole/l).

Die Lösungen sind je nach der Konzentration gelb bis tiefdunkelbraungelb. Das Absorptionsspektrum ist von Samuel[1820]) gemessen und in Fig. 138 dargestellt; Lifschitz und Rosenbohm[1044]) fanden an der $K_3Co(NO_2)_6$-Lösung ebenfalls 3 Absorptionsbanden; 2 davon wurden gemessen; ihre Maxima liegen bei $1/\lambda \cdot 10^7 = \sim 2100$ und 2800, was mit der Fig. 138 ziemlich übereinstimmt. — Weitere physikalische Eigenschaften sind bei den einzelnen Salzen angeführt.

Chemisches Verhalten. Die festen Salze sind durchweg völlig beständig; bei höherer Temperatur tritt natürlich Zersetzung ein, vgl. K-Salz. Von verdünnten Säuren werden sie in der Kälte wenig angegriffen, wie schon die Darstellung zeigt; in der Hitze werden sie durch Säuren völlig zersetzt und auch von Wasser langsam angegriffen. Alkalien zersetzen in der Kälte langsam, in der Hitze schnell unter Abscheidung von $Co(OH)_3$.

Die Lösungen der Hexanitritokobaltiate (es kommt nur $Na_3Co(NO_2)_6$ in Betracht) enthalten das $Co(NO_2)_6'''$-Ion, das nach den später angeführten Messungen von Gefrierpunkten und Leitvermögen nicht merklich in seine Bestandteile dissoziiert.

Charakteristische Ionenreaktionen des $Co(NO_2)_6'''$ sind die gelben Fällungen mit $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, die zum Nachweis und zur Bestimmung dieser Basen (S. 487) und zur Bestimmung des Kobalts benutzt werden. Die Empfindlichkeit des Alkalinachweises wird durch kleine Zusätze von $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Ag^{\cdot}$ sehr erhöht, da dann die sehr wenig löslichen Blei-Alkali- oder Silber-Alkali-Kobaltinitrite gebildet werden. Vgl. S. 489, 490 sowie Burgess, Kamm[859]) und Cuttica[1155]). Über Anwendbarkeit des $Co(NO_2)_6'''$-Ions zum Nachweis von Alkaloiden vgl. Rosenthaler[1165]), Parri[1166]).

Die $Co(NO_2)_6'''$-Lösung zerfällt langsam bei niederer, schnell bei höherer Temperatur. Durch Licht wird die Zersetzung sehr beschleunigt, vgl. S. 486. Durch Säuren wird das Ion $Co(NO_2)_6'''$ unter Bildung von $Co^{\cdot\cdot}$ und den Zersetzungsprodukten von HNO_2 zerstört. Wirkt die Säure in Gegenwart von Ammonium- oder Hydroxylammonium-Salzen oder von Harnstoff auf festes oder gelöstes Hexanitritokobaltiat, so bildet sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe mit HNO_2 Stickstoff, z. B. $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,N_2 + 2\,H_2O$. Rosenheim und Koppel[487]) konnten nun zeigen, daß bei der Säurezersetzung in Gegenwart von Harnstoff nur 11 Zwölftel des im Komplex vorhandenen Stickstoffs als Gas

entweicht, während 1 Zwölftel als HNO_3 in der Lösung verbleibt, indem eine entsprechende Menge HNO_2 durch das Co^{III} oxydiert wird; hiermit ist gleichzeitig bewiesen, daß der Komplex nur Co^{III} enthält. — Von Alkalien werden die $Co(NO_2)_6'''$-Lösungen unter Abscheidung von $Co(OH)_3$ zersetzt.

$Na_3Co(NO_2)_6$ wurde zuerst von Sadtler[186]), dann ähnlich wie das Kaliumsalz (s. S. 486) von Rosenheim und Koppel[487]) gewonnen. Eine einfache Darstellungsmethode, die reines Salz in guter Ausbeute liefert, rührt von Biilmann[539]) her (vgl. auch Cunningham, Perkin[758])): Man versetzt eine auf 40° abgekühlte Lösung von 150 g $NaNO_2$ und 50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 150 g Wasser portionenweise unter Schütteln mit 50 ccm 50%iger Essigsäure, leitet dann ½ Stunde lang einen kräftigen Luftstrom durch die Lösung, filtriert und fällt das Filtrat mit Alkohol. Durch Lösen in Wasser und nochmaliges Fällen mit Alkohol wird das Salz vollkommen rein. Es wird mit Alkohol und Äther gewaschen, an der Luft getrocknet und ist dann nach Biilmann wasserfrei, nach Harkins, Hall und Roberts[973]) enthält es mitunter bis zu 1 Mol H_2O (vgl. auch Jörgensen[431])).

Natrium-Kobaltinitrit ist ein gelbes mikrokristallines Pulver, das sich in Wasser äußerts leicht zu einer in verdünntem Zustande gelben, in konzentrierter Form tiefbraungelben Flüssigkeit löst. Die Lösung ist nicht sehr beständig, vgl. unten.

Gefrierpunkte (Δt^0) der Lösung nach Harkins, Hall, Roberts[973]):

Millimole Salz/l: 16,3; $\Delta t^0 = -0{,}1098$; $i = 3{,}63$
,, ,, 31,2; $\Delta t^0 = -0{,}2146$; $i = 3{,}71$

Lichtabsorption: Die von Samuel[820]) bestimmte Kurve ist bereits S. 484, Fig. 138 angeführt; nach Bhattacharya und Dhar[1840]) wächst mit steigender Temperatur der Extinktionskoeffizient für 5670 Å.

Molares Leitvermögen (μ_{30}) bei 30° nach Dhar[863]) (wahrscheinlich Ohm^{-1}):

v =	80	160	240	320	480	640	1280	2560	5120	10240
μ_{30} =	320,0	355,6	375,0	390,2	436,3	455,6	524,2	591,2	595,3	679,7

Wegen der geringen Beständigkeit der Natriumkobaltinitritlösung sind die vorstehenden Werte nicht sehr genau; immerhin zeigen sowohl die Gefrierpunktsbestimmungen wie die Leitfähigkeitsmessungen, daß das Natriumkobaltinitrit in wäßriger Lösung in vier Ionen gespalten ist (ein 4-ioniges Salz besitzt bei v = 1000 l die molare Leitfähigkeit von etwa $\mu = 480$ (25°)). Die Dissoziation des Salzes erfolgt demnach entsprechend der Gleichung $Na_3Co(NO_2)_6 = 3\,Na^{\cdot} + Co(NO_2)_6'''$.

Zerfall der Lösung. Nach Dhar und Mitarbeitern[1509, 1512b, 1788]) erfolgt der spontane Zerfall in Lösung sowohl ohne wie mit Belichtung nach $2\,Na_3(Co(NO_2)_6) + H_2O = 6\,NaNO_2 + 2\,Co(NO_2)_2 + 2\,HNO_2 + O$; diese Gleichung dürfte unzutreffend sein, nachdem festgestellt worden ist, daß beim Zerfall 1 Zwölftel der NO_2'-Reste zu NO_3' durch Co_2O_3 oxydiert werden (s. oben). Es bilden sich demnach nicht $2\,HNO_2 + O$, sondern $HNO_2 + HNO_3$. Der Zerfall im Dunkeln erfolgt nach Bhattacharya und Dhar[1512b]) monomolekular;

Für eine m/80,8-$Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung ergaben sich:

für t° C =	20		30		40
Monomol. Geschw.-Koeff. k_1 =	0,000589		0,00208		0,00632
Temp.-Koeff. k_{t_2}/k_{t_1} =		3,5		3,04	

Literatur S. 508.

Im Licht ist die Zerfallsgeschwindigkeit merklich gesteigert, und zwar wächst k_1 proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität[1509]. Während nun aber in der Gesamtstrahlung einer 1000-W-Glühlampe und bei Wellenlängen 4725, 5650, 7304 Å die Reaktion wie im Dunkeln monomolekular verläuft, ist der Zerfall im Sonnenlicht halbmolekular[1788] (widersprechende ältere Angabe bei [1512b]).

Bei wechselnder Konzentration blieben die Geschwindigkeitskoeffizienten einigermaßen konstant; eine Mitteilung der Einzelwerte erübrigt sich aber, weil Angaben über die Lichtintensität fehlen. Das Einsteinsche Äquivalenzgesetz gilt bei dieser Reaktion nicht; es werden für jedes absorbierte Quant mehrere oder viele Molekeln zerlegt, und zwar steigt die Quantenausbeute mit der Temperatur und der Frequenz des eingestrahlten Lichtes. Die Steigerung mit der Temperatur läßt sich aus der Zunahme des Extinktionskoeffizienten (s. oben) deuten (Dhar und Mitarbeiter[1509, 1512b, 1788]).

$K_3Co(NO_2)_6$ (wasserfrei oder bis zu 4 Mole (adsorbiertes?[1969]) Wasser enthaltend) wurde von Fischer[54] entdeckt (Fischersches Salz; vgl. S. 483). Über die Zusammensetzung des Salzes herrschte zunächst Unklarheit, die erst Sadtler[186] behob. Die Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts und damit die einwandfreie Analyse des Salzes gelang Rosenheim und Koppel[487], in deren Arbeit sich auch eine vollständige Zusammenstellung der älteren Literatur findet.

Zur ***Darstellung*** werden folgende Wege angegeben: 1. Man suspendiert frisch gefälltes $CoCO_3$ in möglichst wenig Wasser, versetzt mit der berechneten Menge K_2CO_3, KOH oder KNO_2 und behandelt den Brei bis zur vollständigen Lösung des Kobaltokarbonates mit aus arseniger Säure und Salpetersäure gewonnenen nitrosen Gasen (Rosenheim, Koppel[487]). Rây[671] sättigt $CoCO_3$ und KNO_2 getrennt mit den nitrosen Gasen und gießt die Lösungen dann erst zusammen. Ähnliche Verfahren bei St. Èvre[76].

2. Kobaltsalzlösung wird mit einer essigsauren Lösung von Kaliumnitrit versetzt. Die Lösung muß auch nach der Umsetzung essigsauer bleiben, da sich sonst Kaliumkobaltonitrit bildet (vgl. S. 362). Je nach den Mengenverhältnissen und den Konzentrationen der verwendeten Lösungen enthalten die Niederschläge 1—4 Mole Wasser (Stromeyer[90], Sadtler[186], Rây[671]). Für die technische Darstellung kann die Essigsäure durch $KHSO_4$ ersetzt werden (Sachtleben[1510]).

3. Natriumkobaltinitritlösung wird mit einem großen Überschuß an Kaliumsalz versetzt (Cunningham, Perkin[758]), vgl. aber Strecker, Jungck[1210]), sowie S. 487).

Eigenschaften: Kaliumkobaltinitrit bildet gelbe bis grüngelbe Mikrokristalle (St. Èvre[76], Erdmann[160], Rây[671]), die dem regulären System angehören (vgl. S. 484, sowie Ferrari, Colla[1707, 1808]). Dichte s. S. 484.

Das bei 40—50° getrocknete Salz läßt sich ohne Zersetzung auf 100° erhitzen (Braun[177]), bei höherer Temperatur erfolgt Zerfall, der im Vakuum der Gleichung: $2\ K_3Co(NO_2)_6 = Co_2O_3 + 6\ NO + 3\ KNO_3 + 3\ KNO_2$ entspricht. Die Reaktion ist bei 210—215° vollständig. Erhitzt man an der Luft, so oxydiert sich das Nitrit im Rückstand zu Nitrat (Rây[671], vgl. auch St. Èvre[76], Braun[177]).

In Wasser ist Kaliumkobaltinitrit schwer löslich. Nach Rosenbladt[306] löst 1 Liter Wasser von 17° 0,89 g Salz, nach Pierrat[1070] sind in 1 Liter der bei 14° gesättigten Lösung aber nur 0,21 g Salz enthalten.

In heißem Wasser zersetzt sich das Salz teilweise unter Abspaltung von salpetriger Säure und Hinterlassung eines tiefgrünen kristallinischen Rückstandes. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten ein roter und ein gelbbrauner

Literatur S. 508.

kristallinischer Körper unbekannter Zusammensetzung ab (Rosenheim, Koppel[487]).

Alkohol und Äther setzen die Löslichkeit in Wasser herab. Die folgenden Zahlen geben die Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen von 14° nach Versuchen von Pierrat[1070]) an:

g Alkohol/g Lösung :	0,947	0,424	0,273	0,159	0,087	0
g Salz in 1 Liter Lösung :	0,026	0,0333	0,036	0,056	0,09	0,21

Auch Kaliumsalze vermindern die Löslichkeit des Salzes in Wasser (vgl. u. a. St. Èvre[76]), Stromeyer[90]), de Koninck[759])).

Durch verdünnte Alkalilauge in der Kälte wird das Salz kaum angegriffen (Stromeyer[90]), Braun[177])), in der Wärme tritt Abscheidung von $Co(OH)_3$ ein ([90, 177]) und Wegscheider[670])).

Heiße konzentrierte KCN-Lösung führt das Salz in $K_3Co(CN)_6$ über (Rosenheim, Koppel[487])), in gesättigter warmer Natriumbikarbonatlösung geht es allmählich unter Bildung der grünen Karbonatkomplexe (S. 494) in Lösung. Als Zwischenstufen bilden sich violette Lösungen, in welchen wahrscheinlich Komplexe zugegen sind, die sowohl NO_2- wie CO_3-Gruppen enthalten. Kaliumbikarbonat löst das Salz nicht, aus einer Natriumkobaltinitritlösung wird im Gegenteil durch $KHCO_3$ das Kaliumsalz gefällt (Barbieri[1511])). Hydroxyde oder Karbonate der Alkalien oder Erdalkalien zersetzen bei höherer Temperatur in Gegenwart vom Wasser in $Co(OH)_3$ und lösliches Nitrit. Wegen der näheren Bedingungen vgl. z. B. [1912]). Mit alkoholischer H_2PtCl_6-Lösung bildet sich beim Erwärmen Äthylnitrit (Hofmann, Burger[704])). Weitere Angaben über das Verhalten gegen verschiedene Reagenzien bei Braun[177]).

Anwendung: $K_3Co(NO_2)_6$ wird unter dem Namen Aureolin als Künstlerfarbe in Aquarell verwendet (vgl. z. B. Eibner[1182a])).

$K_3Co(NO_2)_6$-Lösung. Die wäßrige Lösung des Salzes ist gelb gefärbt und reagiert infolge Hydrolyse schwach sauer (Dhar[863])).

Absorptionsspektrum der Lösung s. S. 484.

Molekulare Leitfähigkeit μ bei 30° nach Dhar[863]):

v =	1400	1866,6	2333,3	7000	21000 l/Mol
μ_{30^0} =	560,0	617,3	665,6	743,3	750,0

Aus den Werten wird geschlossen, daß das Salz in der Lösung in vier Ionen gespalten ist ($3\,K^{\cdot} + [Co(NO_3)_6]'''$).

Weitere Leitfähigkeitsmessungen bei Pierrat[1070])).

$K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot x\,H_2O$. Eine dieser Formel entsprechende oder ihr wenigstens nahe kommende Zusammensetzung haben die Niederschläge, die man erhält, wenn man eine $K^{\cdot}$-Lösung bei Zimmertemperatur mit einem großen Überschuß an essigsaurer Natriumkobaltinitritlösung versetzt (vgl. u. a. Adie, Wood[540]), sowie [705, 758, 798, 857, 858, 989, 1047, 1071, 1116, 1167, 1210, 1256, 1625, 1815, 1857, 1887, 1930])). Auf die Abscheidung dieser Niederschläge, die in ihren Eigenschaften dem $K_3Co(NO_2)_6$ sehr ähnlich sind, gründet sich eine viel verwendete Methode zur analytischen Bestimmung des Kaliums. Wegen der Einzelheiten, die zu beachten sind, um Niederschläge möglichst konstanter Zusammensetzung zu erhalten, sei auf die oben angeführten Literatur, sowie auf die Handbücher der analytischen Chemie verwiesen.

Die Tatsache, daß die Zusammensetzung der in Rede stehenden Niederschläge sehr mit den Fällungsbedingungen wechselt, ist vielleicht mit der Existenz von festen Lösungen (Mischkristallen) zwischen den Komponenten $K_3Co(NO_2)_6$, $K_2NaCo(NO_2)_6$, $Na_3Co(NO_2)_6$ zu erklären. Ähnliche Verhältnisse

---

Literatur S. 508.

wie hier liegen auch bei den im folgenden behandelten Rubidium-, Cäsium- und Thalliumverbindungen von der Formel $Me_2NaCo(NO_2)_6$ vor.

$K_2NaCo(NO_2)_6$ dient ebenso wie $K_3Co(NO_2)_6$ als Malerfarbe (vgl. u. a. Eibner[1182a]).

$Rb_3Co(NO_2)_6$, $Cs_3Co(NO_2)_6$, $Tl_3Co(NO_2)_6$. Die beiden ersten Salze können wahrscheinlich nach der von Rosenheim und Koppel[487]) bei $K_3Co(NO_2)_6$ S. 486 unter 1. angegebenen Darstellungsmethode rein erhalten werden. Ferrari, Colla[1969]) stellten alle drei Salze durch Mischen von Kobaltnitritlösung mit den schwach essigsauren Lösungen der Nitrite von Rb, Cs, Tl her. Das Cäsiumsalz (nicht das Rubidiumsalz) entsteht nach Strecker, Diaz[1339]) auch dann in reiner, Na-freier Form, wenn man eine Cäsiumsalzlösung bei 80° mit essigsaurer Natriumkobaltinitritlösung fällt. Bei Zimmertemperatur bildet sich ein natriumhaltiger Niederschlag (vgl. unten). Alle drei Salze sind wasserfrei (Ferrari, Colla[1969])). Kristallstruktur vgl. S. 484.

$Rb_2NaCo(NO_2)_6$. Rosenbladt[306]) sowie Rosenheim und Koppel[487]) hielten den aus essigsauren Lösungen von Natriumkobaltinitrit mit Rubidiumsalz gefällten Niederschlag für $Rb_3Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Montemartini, Mattucci[606b]), Moser, Ritschel[1257]) wiesen aber nach, daß der Niederschlag stets Na-haltig ist. Nach Strecker, Diaz[1339]) hat er eine mit den den Fällungsbedingungen, hauptsächlich mit der Temperatur, schwankende Zusammensetzung, die aber meist in der Nähe von $Rb_2NaCo(NO_2)_6 \cdot 1—2\ H_2O$ liegt. Ferrari, Colla[1969]) erhielten mit großem Überschuß an Natriumkobaltinitrit (Rb : Na = 1 : 48) Körper, die befriedigend auf die Formel $Rb_2NaCo(NO_2)_6$, wasserfrei, stimmen. Kristallstruktur vgl. S. 484.

1 Teil des Niederschlages benötigt nach Rosenbladt[306]) 19800 Teile Wasser von 17° zur Lösung. Er gehört also zu den schwerst löslichen Rubidiumverbindungen (vgl. auch Erdmann[430])).

$Cs_2NaCo(NO_2)_6$. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei $Rb_2NaCo(NO_2)_6$. Wie dort hat man den aus Metallsalz und essigsaurer $Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung gefällten Niederschlag zunächst als Na-frei (entsprechend der Formel $Cs_3Co(NO_2)_6 \cdot H_2O$) angesehen[306, 487]), später ist nachgewiesen worden, daß der bei Raumtemperatur gefällte Niederschlag immer Na enthält[1257, 1339]). Die Formel $Cs_2NaCo(NO_2)_6$ haben Yagoda, Partridge[1719]) angenommen, Ferrari, Colla[1969]) bestätigt. Kristallstruktur vgl. S. 484. 1 Teil des Niederschlages benötigt bei 17° 20100 Teile Wasser zur Lösung (Rosenbladt, vgl. auch Erdmann[430])). Noch schwerer löst sich nach Yagoda und Partridge[1719]) der aus Kaliumkobaltinitritlösung mit Cäsiumsalz gefällte Niederschlag, dem die Zusammensetzung $Cs_2KCo(NO_2)_6$ zugeschrieben wird. 0,01 mg Co in 1 ccm Lösung lassen sich durch Versetzen mit KNO_2 und $CsNO_3$ an der Niederschlagsbildung noch erkennen, während bei Ausführung der Reaktion mit $NaNO_2$ und $CsNO_3$ 0,05 mg Co zur Niederschlagsbildung erforderlich sind (Yagoda, Partridge[1719])).

$Tl_2NaCo(NO_2)_6$ entsteht nach Strecker, de la Pena[1259c]), Ferrari, Colla[1969]) bei der Umsetzung von $Tl^{\cdot}$- und $Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung als zinnoberroter, kristallinischer Niederschlag. Früher wurde der Niederschlag als $Tl_3Co(NO_2)_6$ angesehen (Rosenbladt[306]), Cunningham, Perkin[758]), Tanatar, Petrow[799]), vgl. auch die analogen Verhältnisse bei der Fällung von K-Salzen mit $Na_3Co(NO_2)_6$.

1 Teil des Niederschlages löst sich nach Rosenbladt in 23810 Teilen Wasser von 17°, nach Tanatar, Petrow aber schon in 10000 Teilen Wasser. Über analytische Anwendungen der Fällung vgl.[799, 1259c]).

Literatur S. 508.

$(NH_4)_3Co(NO_2)_6$ (nach Hofmann, Burger[704]), Ferrari, Colla[1969]) wasserfrei, nach Rosenheim, Koppel[487]) mit $^3/_4$, nach Erdmann[160]) mit $1\frac{1}{2}$ Molen H_2O), das zuerst von Gibbs und Genth[100]) beobachtet wurde, wird nach Rosenheim und Koppel[487]) durch Umsetzung einer Lösung von Natriumkobaltinitrit mit Ammoniumchlorid oder in vollkommen reinem Zustande durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine mit Ammoniumnitrit versetzte Suspension von $CoCO_3$ erhalten. Ein dem letzten ähnliches Verfahren bei Hofmann und Burger[704]). Nach Erdmann[160]), Ferrari, Colla[1969]) erhält man das Salz beim Mischen einer essigsauren Kobaltsalzlösung mit NH_4NO_2-Lösung.

Hellgelbes Pulver, das aus zu sechsstrahligen Rosetten vereinigten Mikrokristallen (oktaederähnlichen Skeletten[704])) besteht. Kristallstruktur vgl. S. 484. In trockenem Zustande ist das Salz monatelang unzersetzt haltbar (Rosenheim, Koppel[487])). 0,88 g lösen sich in 100 g Wasser von 0° (Hofmann, Burger[704])). Beim Erwärmen zersetzt sich die wäßrige Lösung bald. Sie gibt mit KOH erst nach langem Stehen einen geringen Niederschlag, Ammonkarbonat fällt nicht[487]).

Verdünnte Mineralsäuren greifen das Salz nicht an. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt nitrose Gase[487]). Beim Erhitzen mit überschüssiger Mennige reagieren 3 Nitritgruppen mit den 3 NH_4-Gruppen normal unter Stickstoffentwicklung, die restlichen 3 Nitritgruppen bilden Bleinitrat und Stickoxyd. Die drei Nitritgruppen sind also nach Ansicht von Hofmann, Burger abweichend von den anderen gebunden (vgl. auch S. 490). Das Salz explodiert beim Erhitzen selbst mit Knallquecksilberzündung nicht (Hofmann, Burger[704])).

$(N_2H_6)NaCo(NO_2)_6$ fällt aus essigsaurer, auf 0° gekühlter Natriumkobaltinitritlösung auf Zusatz gekühlter Hydrazinsalzlösung in gelben, viereckigen, nicht doppelbrechenden Kristallen. In kaltem Wasser schwerlöslich, mit warmem Wasser werden 2 Atome Stickstoff als Gas entwickelt. Salzsäure entwickelt N_2, NO und N_2O. Beim Erhitzen tritt unter Abgabe von Wasser, Stickstoff und Stickoxyden Zerfall ein. Im Vakuum über Schwefelsäure entstehen unter Abgabe von 2 Molen Wasser purpurviolette Kristalle, die als $Na[Co(NO_2)_4(NO \cdot NH)_2]$ formuliert werden. Auffallend ist die Beständigkeit des dreiwertigen Kobalts neben dem stark reduzierend wirkenden Hydrazin (Hofmann, Buchner[732])).

$Ag_3Co(NO_2)_6$ fällt aus konz. Natriumkobaltinitritlösung auf Zusatz von $AgNO_3$ als orangegelber, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag aus (Cunningham, Perkin[758]), Burgess, Kamm[859])).

Mit K-, Rb-, Cs-, Tl-, NH_4-, Ba-, Pb-Salzen bildet das Silberkobaltinitrit in Wasser sehr schwer lösliche Tripelverbindungen, deren Zusammensetzung zwischen $Me^IAg_2Co(NO_2)_6$ und $Me^I_2AgCo(NO_2)_6$ schwankt (Burgess, Kamm[859]), vgl. auch Tananajew[1789])).

Auf die Bildung dieser Verbindungen wird ein sehr empfindlicher Nachweis der Metalle der Alkaligruppe (vgl. S. 484), und eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Kaliums begründet (Tananajew[1789])).

$Ba_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot 14\,H_2O$, aus Natriumkobaltinitritlösung und Bariumchlorid oder durch Einwirkung von nitrosen Gasen auf eine Suspension von 2 Mol $CoCO_3$ und 3 Mol $Ba(NO_2)_2$ zu erhalten. Im letzten Falle entsteht zunächst eine braunrote Lösung von $Ba\,H[Co(OH)_2(NO_2)_4]$ (S. 491). Man filtriert, bevor das ganze $CoCO_3$ gelöst ist und leitet in das Filtrat weiter Salpetrigsäuredämpfe ein, worauf die Abscheidung von $Ba_3[Co(NO_2)_6] \cdot 14\,H_2O$ beginnt.

Gelbe bis gelbbraune, 6seitige mikroskopische Tafeln, die sich bei Zimmer-

temperatur allmählich, beim Erwärmen rasch zersetzen, in Wasser fast unlöslich (Rosenheim, Koppel[487]).

Analoge Salze von Strontium (gelb), Kupfer (grün), Quecksilber(I) (gelb) wurden ebenfalls dargestellt, aber nicht analysiert (Rosenheim, Koppel[487]).

$Cd_3[Co(NO_2)_6]_2$ wird nach Ogburn[1168]) beim Eindampfen (60°) eines Lösungsgemisches von Natriumkobaltinitrit und Cadmiumsulfat und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser erhalten. Kanariengelber, flockiger Niederschlag, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht zu einer recht beständigen Lösung löslich. Beim Erhitzen auf 175—180° zerfällt das Salz.

$Pb_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot 11—12\, H_2O$ wurde von Rosenheim und Koppel[487]) nach den beim Bariumsalz angegebenen Methoden entweder als feinkristallines gelbes oder als grobkristallines ziegelrotes Pulver erhalten. Das letzte besteht aus gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln. Das Salz ist sehr beständig, in Wasser fast unlöslich. Nach Cunningham und Perkin[758]) enthält das Salz nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 4 Mole H_2O. In das Kristallgitter ist aber wahrscheinlich kein Wasser eingebaut (Ferrari, Colla[1969])).

Mit K-, Rb-, Cs-, Tl-, NH_4-Salzen bildet das Bleikobaltinitrit schwer lösliche Tripelverbindungen $Me^IPb[Co(NO_2)_6]$ (Burgess, Kamm[859]), vgl. auch S. 484). Über das Kaliumbleikobaltinitrit, das anscheinend je nach den Herstellungsbedingungen wechselnde Zusammensetzung besitzt, vgl. auch Stromeyer[90]), Rosenheim, Koppel[487]), Cuttica[1155]), Ssergejenko[1720]), Tananajew[1789])).

Salze organischer Basen von der Zusammensetzung $R_3Co(NO_2)_6$ (R = Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Anilin, p-Toluidin, p-Bromanilin) wurden von Cunningham und Perkin[733, 758]) durch Zufügen der fast gesättigten Lösung von Natriumkobaltinitrit zu der fast gesättigten Lösung des Salzes der organischen Base hergestellt. Es sind gelbe oder orangegelbe kristallisierte Stoffe, bis auf das p-Bromaniliniumsalz in Wasser leicht löslich.

Das Äthylammoniumsalz wurde schon früher von Hofmann und Burger[704]) durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in eine eisgekühlte Mischung von 15 g $CoCO_3$, 10 ccm Wasser und 60 ccm Äthylaminlösung (33%ig) hergestellt. Orangegelbe langgestreckte, wahrscheinlich rhombische Platten (nach Cunningham, Perkin orangefarbene Nadeln). 100 g Wasser von 0° lösen 31,7 g Salz. Beim Erwärmen auf 131° erfolgt unter Aufschäumen Zersetzung, wobei 3 NO_2-Gruppen mit den 3 Ammingruppen unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Alkohol reagieren. Explosion tritt selbst bei Zündung mit Knallquecksilber nicht ein[704]).

Guanidinium-Natriumsalz $(CN_3H_6)_2Na[Co(NO_2)_6]$, große bernsteingelbe Tafeln, beständig, in Wasser leicht löslich (Rosenheim, Garfunkel[827])).

2-Hydroxo-4-Nitrito-Kobaltiate

Die Formulierung der folgenden Verbindungen entspricht der Auffassung von Rosenheim u. Mitarbb.[487, 827]). Eine abweichende Ansicht vertritt Suzuki[800]). Die von ihm angegebenen Konstitutionsformeln sind aber so verwickelt, daß es fraglich scheint, ob sie der Nachprüfung standhalten werden.

Die Salze werden nach Rosenheim und Koppel[487]) erhalten, wenn man in eine Suspension von $CoCO_3$ und Metallnitrit Salpetrigsäuregas bis fast zur Lösung des Kobaltkarbonates einleitet und die erhaltene rotbraune Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure eindunsten läßt. Leitet man einen Über-

Literatur S. 508.

schuß an Salpetrigsäuregas durch die Lösung, so wandeln sich die Salze dieser Reihe in die Hexanitritokobaltiate um (vgl. S. 485ff.).

$Na_2H[Co(OH)_2(NO_2)_4]$ $= 2\ Na_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4\ N_2O_3$ (Analogieformel). Rotbraunes, kristallinisches Pulver, das stets mit Natriumnitrat verunreinigt ist. Es ist in Wasser langsam, aber reichlich zu einer fast schwarzen Lösung löslich, die in der Wärme unter Abscheidung von $Co(OH)_3$ zerfällt. Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Lösung liefert $Na_3Co(NO_2)_6$, das durch Alkohol gefällt werden kann. Kaliumsalze geben einen braunen mikrokristallinen Niederschlag mit dem Molverhältnis $K_2O:Co_2O_3 = 2:1$. NaCN fällt aus der konzentrierten Lösung des Salzes eine braungraue, seidenglänzende Masse von der Zusammensetzung $Na_6Co_4(NO_2)(CN)_{10} \cdot 11\ H_2O$ (Rosenheim, Koppel[487]).

$BaH[Co(OH)_2(NO_2)_4] \cdot 3{,}5\ H_2O$ $= 2\ BaO \cdot Co_2O_3 \cdot 4\ N_2O_3 \cdot 10\ H_2O$. Granatrote Kristalle oder rotbraune Krusten, die immer mit $Ba(NO_2)_2$, $Co(NO_3)_2$ oder $Ba_3[Co(NO_2)_6] \cdot 14\ H_2O$ verunreinigt sind. In Wasser anscheinend ohne Zersetzung löslich, aus der Lösung aber durch Verdunsten nicht mehr zu erhalten (Rosenheim, Koppel[487]). Eine andere Auffassung der Konstitution des Salzes vgl. Suzuki[800]).

$SrH[Co(OH)_2(NO_2)_4] \cdot 4\ H_2O$ $= 2\ SrO \cdot Co_2O_3 \cdot 4\ N_2O_3 \cdot 11\ H_2O$, kleine granatrote Kriställchen, in Wasser löslich, aber sowohl in festem Zustande wie in Lösung unbeständig und leicht oxydierbar (Rosenheim, Koppel[487]), Rosenheim, Garfunkel[827]).

Das analoge Calciumsalz konnte wegen seiner großen Löslichkeit nicht isoliert werden[487]).

3-Hydroxo-3-Nitrito-Kobaltiate

Wegen der Formulierung der Salze vgl. S. 490 unten.

$ZnH[Co(OH)_3(NO_2)_3] \cdot 4\ H_2O$ $= 2\ ZnO \cdot Co_2O_3 \cdot 3\ N_2O_3 \cdot 12\ H_2O$ wird dargestellt, indem man Salpetrigsäuregas in eine Suspension von je 1 Mol frisch gefälltem $CoCO_3$ und $ZnCO_3$ bis zur Lösung einleitet und die Flüssigkeit an der Luft verdunsten läßt. In weniger reinem Zustande entsteht das Salz auch beim Versetzen der Lösung von $Na_2H[Co(OH)_2(NO_2)_4]$ (s. oben) mit $ZnCl_2$.

Tief rote, fast schwarze, anscheinend monokline Doppelpyramiden, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Aus den Lösungen kann das Salz nicht wieder erhalten werden. Es gibt auch in trockenem Zustande bald salpetrige Säure ab und verwittert (Rosenheim, Koppel[487]), Rosenheim, Garfunkel[827]).

$Ag_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ $= 2\ Ag_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 3\ N_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ aus der Lösung des Zinksalzes auf Zusatz von $AgNO_3$; graubrauner kristallinischer Niederschlag, in Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Silbernitrit (Rosenheim, Koppel[487]), Rosenheim, Garfunkel[827]). Eine andere Auffassung der Konstitution des Salzes bei Suzuki[800]).

$Tl_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3]$, aus der Lösung des Zink- oder Guanidiniumsalzes auf Zusatz von $TlNO_3$, zinnoberroter, mikrokristalliner, sehr schwer löslicher Niederschlag (Rosenheim, Garfunkel[827]).

$Co^{II}H[Co^{III}(OH)_3(NO_2)_3] \cdot x\ H_2O$ (?) entsteht nach Rosenheim und Koppel[487]) bei der freiwilligen Oxydation des oben angeführten roten Bariumsalzes, außerdem kann es durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in eine Suspension von $CoCO_3$ und Eindunsten der erhaltenen braunen Lösung dargestellt werden. Fast schwarze Kriställchen, in Wasser sehr leicht löslich. Das Salz enthält stets

Literatur S. 508.

noch ~1 Mol $Co(NO_3)_2$, das nach Suzuki[800]) wesentlicher Bestandteil der Verbindung ist. Er erhielt bei der Analyse des Salzes die Formel $Co_4^{II}Co_2^{III}(NO_2)_8(NO_3)_2(OH)_4 \cdot 15\ H_2O$.

Guanidiniumverbindungen

$(CN_3H_6)_3[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ existiert nach Rosenheim und Garfunkel[827]) in zwei isomeren Formen:

Form a kristallisiert aus den Lösungen von 1 Mol $Na_3Co(NO_2)_6$ und 3 Mol Guanidiniumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in großen, granatroten, glänzenden Kristallen, die sich in Wasser mit tief roter Farbe lösen. Die Lösung ist kalt beständig, beim Kochen zersetzt sie sich unter Abscheidung von $Co(OH)_3$ · $TlNO_3$ fällt aus der Lösung das oben angeführte Thalliumsalz $Tl_2H[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ (Rosenheim, Garfunkel[827])).

Form b wird nach Hofmann und Buchner[760]) aus Guanidiniumkarbonat, essigsaurer Lösung von Kobaltsalz und Natriumnitrit bei 50° erhalten, nach Rosenheim und Garfunkel[827]) kristallisiert es aus der Mutterlauge der isomeren Form a.

Granatrote, langgestreckte, wahrscheinlich rhombische Prismen (Nadeln)[760]), in Wasser leichter löslich als das isomere Salz a[827]). Die Lösung zersetzt sich schon bei 15° allmählich, bei 80° vollständig unter Abscheidung von $Co(OH)_3$. Essigsäure greift das Salz kaum an, Mineralsäuren zersetzen sofort (Hofmann, Buchner[760])).

$Na(CN_3H_6)_2[Co(OH)_3(NO_2)_3]$, kristallisiert aus der essigsauren Lösung von Guanidiniumkarbonat, $NaNO_2$ und Kobaltsalz nach 3—4tägigem Stehen bei Zimmertemperatur und darauffolgendem Eindunsten über Schwefelsäure. Große granatrote, rhombische Kristalle, a:b:c = 0,3775:1:0,32. In Wasser leicht zu einer bei Zimmertemperatur beständigen, in der Hitze zersetzlichen Lösung löslich. Essigsäure greift bei 15° nicht an, Mineralsäuren zersetzen (Hofmann, Buchner[760])).

$Ag(CN_3H_6)_2[Co(OH)_3(NO_2)_3]$, aus der wäßrigen Lösung des vorigen Salzes mit $AgNO_3$ als rotbraune, glänzende rhombische Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Beim Kochen mit 20%iger Alkalilauge gibt die Lösung rotgelbe glänzende Blättchen, die Co und Ag enthalten.

Läßt man $AgNO_3$ längere Zeit auf das Natriumsalz einwirken, so bildet sich wahrscheinlich $Ag_3[Co(OH)_3(NO_2)_3]$ (Hofmann, Buchner[760])).

2-Acetylacetonato-2-Nitrito-Kobaltiate

Die Salze dieser Reihe wurden von Rosenheim und Garfunkel[827]) hergestellt, und zwar die Natriumsalze aus konzentrierten Lösungen von Natriumacetylacetonat und $Na_3Co(NO_2)_6$, die übrigen Salze aus der Natriumsalzlösung und der Lösung des betreffenden Metallsalzes. Die Lösungen der Salze geben die Farbenreaktion des Acetylacetons mit Ferrichlorid nicht. Es sind typische innere Komplexsalze.

$Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2] \cdot 5\ H_2O$ kristallisiert bei Zimmertemperatur. Purpurrote Nadeln, aus kaltem Wasser umkristallisierbar. Beim Kochen der wäßrigen Lösung entsteht neben braunen flockigen Zersetzungsprodukten Kobaltiacetylacetonat.

Literatur S. 508.

$Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$ kristallisiert bei 30°, entsteht auch aus dem 5-Hydrat beim Aufbewahren im Vakuum über H_2SO_4. Dünne hellrote Nadeln.

$K[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$, haarfeine, hell bräunlichrote Nadeln.

$Tl[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$, mikrokristalliner bräunlichgelber Niederschlag.

$Ag[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$, rotbraune, glänzende Nadeln.

Läßt man konzentrierte $AgNO_3$-Lösung längere Zeit auf das Natriumsalz einwirken, so bildet sich $Ag_2[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_3]$ als dunkelgelber Niederschlag. Außer den angeführten wurden die Salze von NH_4, Rb, Cs hergestellt, aber nicht analysiert.

Tetranitro-bis-p-Toluidinokobaltisaures p-Toluidin $C_7H_9N \cdot H[Co(NO_2)_4(C_7H_9N)_2]$ scheidet sich neben Diazoaminotoluol aus der essigsauren, wäßrig-alkoholischen Lösung von $Na_3Co(NO_2)_6$ und p-Toluidin unter Eiskühlung ab. Bräunlichrote, spitz zulaufende, derbe Prismen, in Wasser oder Alkohol schwer, in Äther unlöslich. Es ist bemerkenswert, daß in dem Molekül p-Toluidingruppen neben NO_2-Gruppen vorhanden sind, ohne daß Diazotierung eintritt. Diese erfolgt erst beim Kochen des Salzes mit Wasser, wobei sich unter weiterer Zersetzung des Diazokörpers Stickstoff und Nitrokresol bilden (Hofmann, Buchner[732]).

Kobaltinitrite, die nach Meinung der betreffenden Autoren in ihrer Zusammensetzung von den oben behandelten Salzen abweichen, sind bei Sadtler[186]), Lang[122]), Hampe[137]), Suzuki[800]), Ogburn[1168]), Wikul[1340]) beschrieben.

Kobaltinitrat ist vielleicht in den blauen Lösungen enthalten, die man bei der Elektrolyse konzentrierter Kobaltonitratlösung mit Diaphragma (Marshall[380])), oder bei der Einwirkung von Natriumbismutat auf eine Lösung von Kobaltonitrat in konzentrierter Salpetersäure erhält (Kitashima[1512])). Die Lösungen sind unbeständig, die erste wird bei Stromunterbrechung wieder rot, die zweite reduziert sich bei längerem Schütteln mit Bismutat zum großen Teil. Behandelt man eine Lösung von Kobaltonitrat in verdünnter Salpetersäure mit Bismutat, so bleibt sie rot, doch weist das Absorptionsspektrum darauf hin, daß auch in diesem Falle eine Oxydation des Kobalts eingetreten ist (Kitashima[1512])).

Kobaltipyrophosphat-Komplexe sind in der tief grünen Lösung enthalten, die beim Eintragen von Kobaltisulfat in überschüssiges Alkalipyrophosphat entstehen. Die Lösung ist sehr beständig, doch konnte die in ihr enthaltene Verbindung nicht in festem Zustande isoliert werden. Beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure tritt Sauerstoffentwicklung ein und es hinterbleibt Kobaltopyrophosphat (Rosenheim, Triantaphyllides[955])).

Kobaltichromat ist nicht bekannt. Versuche, das Chromat durch Versetzen einer mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Lösung von Kobaltoacetat mit Kaliumchromat herzustellen, mißlangen. Es entwickelt sich schon bei Zimmertemperatur Sauerstoff und es fällt ein Niederschlag von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $K_2CrO_4 \cdot CoCrO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Briggs[755])).

Kobaltimolybdat ist an sich nicht bekannt. Dagegen existieren mehrere Komplexverbindungen, die durch Oxydation eines Lösungsgemisches von Kobaltoacetat und Ammoniumparamolybdat mit Persulfat oder Wasserstoffsuperoxyd in Form grüner bis schwarzgrüner Kristalle erhalten werden. Näheres über die Verbindungen ist in Band IV/1, 2, S. 633 und 1049 angegeben.

Literatur S. 508.

Kobaltikarbonat und Komplexverbindungen

Kobaltikarbonat, $Co_2(CO_3)_3$ wird nach Duval[1721]) erhalten, indem man gesättigte Lösungen von 5 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und 8 g $NaHCO_3$ unter Lichtausschluß (s. unten) mit 50 ccm Perhydrol versetzt und nach Ablauf der stürmischen Reaktion 100 g Glycerinwasser (D. = 1,262) zufügt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach einigen Stunden filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Nach dem Waschen mit Alkohol ist der Stoff lichtbeständig.

Olivgrünes Pulver, in absolutem Alkohol unlöslich, in Alkalibikarbonatlösung mit grüner Farbe löslich. Wasser zersetzt rasch.

Da das Kobalt in den grünen Bikarbonatlösungen (vgl. unten) Bestandteil eines komplexen Anions ist, so sieht Duval das „Kobaltikarbonat" ebenfalls als komplexes Trikarbonatokobalti-Kobalt $[Co^{III}(CO_3)_3]Co^{III}$ an.

Historisch sei bemerkt, daß bereits Durrant[464]) die aus den grünen Bikarbonatlösungen abgeschiedenen unbeständigen Niederschläge als Kobaltikarbonat ansprach, während Nâg[465]) sie als Analoga der Ferrate (mit Co^{VI}) betrachtete; Metzl[928]) schloß aus den Analysen auf ein Doppelsalz der Zusammensetzung $Co^{II}CO_3 \cdot Co^{II}Co^{IV}O_3$. Die Untersuchungen von Nâg und Metzl sind aber sehr unvollkommen und ihre Ansichten daher nicht aufrechtzuerhalten.

Kobaltikarbonatlösung

(Kobalti-Alkali-Karbonate)

Versetzt man eine Kobaltosalzlösung mit einem Überschuß an Alkalibikarbonat und einem Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Hypochlorit, Hypobromit, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon), so entsteht, wie Field[132]) zuerst beobachtete, eine tief smaragdgrüne, klare Lösung. Der Überschuß an zugesetztem Oxydationsmittel (besonders von H_2O_2) zerfällt infolge der katalytischen Wirkung des Kobalts (vgl. S. 191) bei gelindem Erwärmen sehr rasch.

Die grüne Lösung ist in Gegenwart eines Überschusses an Bikarbonat sehr beständig, sie läßt sich unzersetzt längere Zeit im Sieden erhalten. Erhitzt man aber so lange, bis das Bikarbonat in Karbonat zerfallen ist, so scheidet sich allmählich Kobaltihydroxyd ab. Auf Zusatz von Alkalilauge erfolgt die Abscheidung von Kobaltihydroxyd rasch und bei genügendem Zusatz quantitativ. Freie Kohlensäure stabilisiert die Lösung, Mineralsäuren zersetzen dagegen unter Bildung von Kobaltosalz. Die färbende grüne Verbindung besitzt demnach in der Nähe der neutralen Reaktion (bei etwa $p_H = 9$) ihre größte Beständigkeit.

Das Absorptionsspektrum der Lösung zeigt nach Durrant[634]) ein Absorptionsband zwischen den Linien D und F, dessen Mitte bei $\lambda = 5365$ Å, also in der Nähe der grünen Thalliumlinie liegt (vgl. auch [1691])). Nach Duval[1721]) wird die grüne Lösung durch Licht leicht verändert.

Reduktionsmittel, wie Jodkalium, Ferrosalz, Stannosalz, Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung bewirken eine glatte Reduktion des Kobalts zu der zweiwertigen Form.

Über die maßanalytische Bestimmung des Kobalts auf Grund der Oxydierbarkeit in Bikarbonatlösung vgl. S. 188.

Konstitution der grünen Lösung: Nach den oxydimetrischen Bestimmungen von Job[505]), Barbieri[646]), Durrant[634]), Willard, Hall[1096]), Langer[1948c]) besitzt das Kobalt in den grünen Lösungen den Oxydationswert des dreiwertigen Kobalts. Daß tatsächlich dieses und nicht etwa eine Doppelverbindung von zwei- und vierwertigem Kobalt, $Co^{II} \cdot Co^{IV}O_3$, die Metzl[928]) angenommen hatte, vorliegt, beweisen Untersuchungen von Barbieri[1511]). Sie zeigen, daß sich aus der

Literatur S. 508.

grünen Lösung durch einfache Umsetzungen, bei denen eine Änderung der Wertigkeitsstufe nicht anzunehmen ist, wohldefinierte Kobaltiverbindungen herstellen lassen. So entsteht mit Acetylaceton bei 60—70° schön kristallisiertes Kobalt(3)-acetylacetonat, beim Versetzen mit Ammoniumsalzen bilden sich die ebenfalls gut kristallisierten Hexaminkobaltisalze. Umgekehrt kann die grüne Lösung aus Kobaltiverbindungen leicht hergestellt werden, so durch Auflösen von $K_3Co(NO_2)_6$ oder $K_2NaCo(NO_2)_6$ in gesättigter Natriumbikarbonatlösung auf dem Wasserbade. Auch bei diesem Vorgange ist eine Änderung der Wertigkeitsstufe unwahrscheinlich. Schließlich beweist die Tatsache, daß die grüne Lösung die Rhodanidreaktion auf Kobaltoion (S. 302) nicht gibt, die Abwesenheit von zweiwertigem Kobalt.

Ältere, durch die angeführten Untersuchungen überholte Ansichten über die Wertigkeitsstufe des Kobalts in den grünen Lösungen vgl. Durrant[464]), Connell, Hanes[482]).

Nach Überführungsversuchen von Barbieri[1511]) ist das Kobalt in den grünen Lösungen Bestandteil eines komplexen Anions, denn die grüne Farbe wandert unter der Einwirkung des Stromes zur Anode.

Dem Komplex kommt nach Duval[1721]) sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung $[Co(CO_3)_3]'''$ zu, weil sich aus der grünen Lösung durch Umsetzung mit den Chloriden von Kobaltamminen unlösliche grüne Niederschläge der folgenden stabilen Verbindungen herstellen lassen: $[Co(CO_3)_3] \cdot [Co(NH_3)_6]$, $[Co(CO_3)_3] \cdot [Co\,en_3]$, $[Co(CO_3)_3]_2 \cdot [CoCl(NH_3)_5]_3$.

Durrant[634]) schreibt dem Kobaltikarbonatanion eine abweichende Zusammensetzung zu, nämlich $[O[Co^{III}(CO_3)_2]_2]''''$. Es ist möglich, daß sowohl die von Duval wie die von Durrant angenommenen Anionen existieren, denn bei den Oxalaten sind zwei entsprechende, ebenfalls grün gefärbte Anionen nachgewiesen (vgl. S. 496). Der von Durrant für die Existenz von $[O(Co^{III}(CO_3)_2)_2]''''$ herangezogene Beweis ist allerdings hinfällig. Durrant glaubt nämlich auf die angegebene Formel aus der von Job[505]) festgestellten Tatsache schließen zu dürfen, daß bei der Oxydation von Kobaltosalz mit Wasserstoffsuperoxyd in Bikarbonatlösung auf 2 Atome oxydiertes Kobalt 2 Mole CO_2 entwickelt werden. Er formuliert demnach: $2\,CoCO_3 + H_2O_2 + 4\,HCO_3' = 2\,[O[Co(CO_3)_2]_2]'''' + 4\,H_2O + 2\,CO_2$. Es ist aber zu bedenken, daß auch bei der Bildung von $[Co(CO_3)_3]'''$ die gleiche Menge CO_2 frei wird: $2\,CoCO_3 + H_2O_2 + 6\,HCO_3' = 2\,[Co(CO_3)_3]''' + 4\,H_2O + 2\,CO_2$.

Über die intermediäre Bildung eines Persalzes bei Oxydation von Co^{II} in der Bikarbonatlösung vgl. S. 205.

Natrium-Kobalti-perkarbonat, $Na[CoCO_4]$, soll nach Duval[1721]) beim Durchleiten von Ozon durch die Lösung eines Kobaltosalzes in überschüssigem Natriumbikarbonat nach vorübergehender Bildung der grünen Lösung als rosa gefärbtes unlösliches Salz entstehen. Es wurde aber keine nähere Untersuchung ausgeführt.

Kobaltiacetat, $Co(C_2H_3O_2)_3$, wurde von Schall und Mitarbeitern[1202, 1598]) durch anodische Oxydation einer Lösung von wasserfreiem Kobaltoacetat in Eisessig gewonnen (gekühlte Platinelektrode, Diaphragma). Um eine Oxydation des Kobalts zu erzielen, muß eine kleine Menge Wasser (etwa 1—2%) zugegen sein. Die Oxydation äußert sich in einem Farbenwechsel der Lösung von rot in tief grün. Größere Mengen Wasser verhindern die Gewinnung eines kristallisierten Produktes. Es entsteht dann beim Eindunsten eine amorphe grüne Masse, die von Copaux[628, 606]) als Kobaltokobaltiacetat angesehen wird (vgl. auch Bauer[483])).

Literatur S. 508.

Schall und Mitarbeiter erhielten beim Eindunsten ihrer Lösungen neben amorphen Produkten und unverändertem Kobalt (2)-acetat grüne Kristalle, die in Eisessig löslich sind. Die von Schall und Markgraf[1202]) an dieser Lösung ermittelten Gefrierpunkte führten zu der einfachen Formel $Co(C_2H_3O_2)_3$, Schall und Thieme-Wiedtmarckter[1598]) fanden dagegen auf die gleiche Art das dreifache Molekulargewicht. Sie nehmen deshalb an, daß das Kobaltiacetat eine dem Ferriacetat (vgl. Bd. IV/3, 2, B 370) analoge Konstitution besitze, nämlich $(Co_3\,ac_6)ac_3$. Durch Wasser oder Alkalilauge wird das Kobaltiacetat unter Bildung von schwarzem Kobaltihydroxyd zersetzt, die Hydrolyse mit Wasser vollzieht sich allmählich, Schall und Thieme-Wiedtmarckter nehmen an, daß sich ähnlich wie bei Ferriacetat die Verbindungen $[Co_3ac_6OH]ac_2$, $[Co_3ac_6(OH)_2]ac$ als Zwischenprodukte der Hydrolyse bilden. Natriumplatinichloridlösung gibt mit der essigsauren Lösung des Kobaltiacetates eine olivgrüne Fällung.

Worauf die abweichenden Ergebnisse von Schall und Markgraf einerseits, Schall und Thieme-Wiedtmarckter anderseits zurückzuführen sind, ist nicht festgestellt; vermutet wird ein Einfluß des Eisessigs.

Kobaltiacetatlösung entsteht außer durch Elektrolyse von Kobaltoacetat auch beim Verreiben von Bleiacetat mit Kobaltisulfat unter etwa 1% Wasser enthaltendem Eisessig, oder bei der Behandlung von Kobaltosulfat mit Bleitetraacetat in der Hitze. Die Lösung ist tief grün gefärbt (Schall, Thieme-Wiedtmarckter[1598])).

Grüne Lösungen, die wahrscheinlich Kobaltiacetat enthalten, bilden sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Natriumhypochlorit oder Chlor auf $Co(OH)_2$ oder Kobaltosalz in Gegenwart eines Überschusses an Alkaliacetat, eventuell unter Zusatz von Glycerin, das stabilisierend wirkt (Connell, Hanes[482]), Durrant[634]), Copaux[606])). Die Lösungen sind nach Durrant im Vergleich zu den grünen Bikarbonatlösungen etwas gelbstichig, ihr Absorptionsspektrum zeigt eine helle Bande mit dem Zentrum bei etwa $\lambda = 5900$ Å, also in unmittelbarer Nähe der D-Linie. Die Lösungen sind sehr unbeständig.

$[Co_3(C_2H_3O_2)_4]_4 \cdot CoCl_2 \cdot 40\,H_2O$, Derivat einer Kobalto-Kobaltiessigsäure, grüne, schwarz reflektierende Blättchen (Copaux[606])).

Kobaltioxalat-Komplexverbindungen

Kobaltioxalat ist nicht bekannt, dagegen existieren zahlreiche wohldefinierte Doppel- bzw. Komplexsalze desselben. Sie enthalten das Kobalt als Bestandteil komplexer, grün gefärbter Anionen. Nach ihrer Zusammensetzung lassen sich die Salze in zwei Reihen einteilen, nämlich in die normalen Kobaltioxalate mit dem Anion $[Co(C_2O_4)_3]'''$ (Trioxalatokobaltiate) und in basische Kobaltioxalate mit einem zweikernigen Anion. Durrant[634]), der Entdecker dieser Verbindungen, schreibt dem Anion die Zusammensetzung

$$[O[Co(OC(OH)_2 \cdot COO)_2]_2]''''$$

zu, nach Percival und Wardlaw[1600]) ist es aber richtiger, sie entsprechend dem Anion der Wernerschen 4-Oxalato-2-ol-2-Chromiate (vgl. Bd. IV/1, 2, 200) zu formulieren, also als

$$[(C_2O_4)_2Co\begin{smallmatrix}OH\\ \\ OH\end{smallmatrix}Co(C_2O_4)_2]''''.$$

Die normalen Kobaltioxalate bilden sich in saurer Lösung, die basischen in neutraler Lösung.

Literatur S. 508.

Ein Ammoniumkobaltioxalat abweichender Zusammensetzung, nämlich $2\,NH_4HC_2O_4 \cdot Co_2(C_2O_4)_3 \cdot 12\,H_2O$, ist bei Orloff[625]) beschrieben.

Trioxalato-Kobaltiate

Diese Stoffe sind Glieder der großen Verbindungsklasse $Me^I_3[Me^{III}(C_2O_4)_3]aq$ (Me^{III} = Al, Fe^{III}, Cr^{III}, Co^{III}, V^{III}, Rh^{III}, Ir^{III} usw.) (vgl. ds. Hdb. für Al: Bd. III, 1, S. 93; für V: Bd. III, 3, S. 716; für Cr^{III}: Bd. IV, 1, 2, S. 189; für Fe^{III}: Bd. IV, 3, 2, S. B 376). Die Kobaltioxalate zeigen mancherlei Ähnlichkeiten mit den übrigen Gliedern dieser Klasse, insbesondere Isomorphiebeziehungen; von besonderer Wichtigkeit ist es, daß sie sich in optisch aktive Antipoden spalten lassen.

Das Trioxalatokobaltiion ist in der tief grünen Lösung enthalten, die man durch Oxydation von saurer Kobaltooxalatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd erhält. Es bildet sich außerdem beim Auflösen von frisch gefälltem Kobaltihydroxyd in kalt gesättigter wäßriger Oxalsäure (Benedict[619, 672])) und nach weiteren bei den Einzelsalzen angegebenen Verfahren.

Die freie Trioxalatokobaltisäure konnte bisher im festen Zustande nicht dargestellt werden. Von den Salzen ist das Kaliumsalz am besten untersucht. Die an der wäßrigen Lösung dieses Salzes festgestellten Eigenschaften sind zum großen Teil Eigenschaften des Trioxalatokobaltiions, sie gelten daher sehr wahrscheinlich unverändert für die Lösungen der anderen Salze und sollen deshalb zunächst behandelt werden:

Physikalische Eigenschaften: Die Lösung der Kobaltioxalate ist schön smaragdgrün gefärbt.

Vránek[984]) stellte durch Überführungsversuche fest, daß das Kobalt in dieser Lösung Bestandteil eines komplexen Anions ist.

Die Lösung des Kaliumkobaltioxalates ändert ihre elektrische Leitfähigkeit während der photochemischen Zersetzung nicht. Der Zersetzungsvorgang erfolgt nach der Gleichung $2\,K_3Co(C_2O_4)_3 = 3\,K_2C_2O_4 + 2\,CoC_2O_4 + 2\,CO_2$ (vgl. S. 498), in der Lösung werden also 2 Mole des Komplexsalzes durch 3 Mole Kaliumoxalat ersetzt, die ungefähr die gleiche Leitfähigkeit besitzen (Vránek[984]), Kranig[1599])).

Abscheidungspotential nach Mazzucchelli, Bacci[1947]) vgl. S. 156.

Lichtabsorption:

In Fig. 139 ist das Absorptionsspektrum der Kaliumkobaltioxalatlösung nach Messungen von Vránek[984]) wiedergegeben. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Logarithmen des Bunsenschen molekularen Extinktionskoeffizienten ε eingetragen, der durch die Beziehung $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$ gegeben ist (c = molekulare Konzentration, d = Schichtdicke in cm). Die Aufnahme erfolgte an einer Lösung mit 0,002 Molen $K_3Co(C_2O_4)_3$ im Liter bei einer Temperatur von 16,0° und einer Schichtdicke von 2 cm.

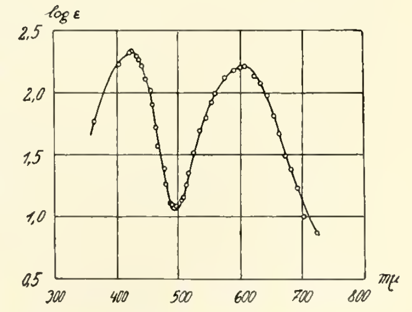


Fig. 139. Absorptionsspektrum von $K_3Co(C_2O_4)_3$-Lösung nach Vránek[984]). Vgl. auch Fig. 143.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, sind zwei Absorptionsstreifen vorhanden mit den Maximis $\varepsilon = 161{,}1$ bei $\lambda = 605$ mμ und $\varepsilon = 212{,}9$ bei $\lambda = 426$ mμ. Bhagwat und Dhar[1788]) fanden in guter Übereinstimmung Absorptionsmaxima

Literatur S. 508.

bei etwa 605,0 und 425,0 mμ. Auch das in Fig. 143 gezeichnete Absorptionsspektrum (Johnson, Mead) entspricht diesen Angaben. Nach Kranig[1599]) liegt in einer n/50-Lösung von $K_3Co(C_2O_4)_3$ das Ende der 1. Absorptionsbande gegen das Rot für eine Schichtdicke von 140 mm bei 700,0 mμ, für eine Schichtdicke von 50 mm bei 685,0 mμ. Für das Maximum der Bande fand Kranig $\lambda =$ 590,0 mμ, das Minimum der Absorption zwischen der 1. und 2. Absorptionsbande liegt nach seinen Untersuchungen bei $\lambda = 487{,}0$ mμ.

Nach Untersuchungen von Lifschitz und Rosenbohm[1044]) besteht eine große Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum des Kaliumkobaltioxalates, den Spektren von Triäthylendiaminkobaltibromid, Tripropylendiaminkobaltibromid und jenen der Trioxalatosalze von Chrom, Eisen, Mangan und Antimon.

Chemisches Verhalten. Aus konzentrierten Lösungen von Kaliumkobaltioxalat fällen $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ wenig lösliche Niederschläge der entsprechenden Metallkobaltioxalate (Kehrmann[307]), Kranig[1599])). Bemerkenswert ist besonders, daß durch Calciumsalz kein Calciumoxalat gefällt wird, ein Beweis dafür, daß die Lösung des Kobaltioxalates praktisch keine freien Oxalationen enthält (vgl. auch Benedict[672])).

Die Alkalikobaltioxalatlösung ist bei Zimmertemperatur lange Zeit beständig, in der Wärme tritt bald Zersetzung unter Entwicklung von CO_2 und Abscheidung von Kobaltooxalat ein. Überschuß an Kaliumoxalat verzögert die Zersetzung, die in diesem Fall zur Bildung von gelöstem, rot gefärbtem Alkalikobaltooxalat führt. Die Reaktionsgleichungen sind unten angegeben.

Zusatz von Oxalsäure oder anderen Säuren beschleunigt die Zersetzung des Kobaltioxalatkomplexes, in den mit Schwefelsäure angesäuerten vollzieht sich die Zersetzung bei kurzem Aufkochen quantitativ nach dem Schema: $2\,Co^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightleftharpoons 2\,Co^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$ (Kranig[1599]), vgl. auch Marshall[380]), Benedict[672]), Kehrmann[307]), Copaux[586, 628]), Vránek[984]), Langer[1948c])).

Alkalihydroxyde oder Alkalikarbonate scheiden schwarzes Kobaltihydroxyd ab (Kehrmann[307]), Copaux[628])), aus Lösungen des Ammoniumkobaltioxalates erfolgt die Fällung erst in der Wärme (Marshall[380])). Ammoniak wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme entstehen Kobaltiammine[307]).

Gegen Reduktionsmittel ist der Kobaltioxalatkomplex auffallend beständig. H_2S, SO_2 reduzieren in neutraler Lösung in der Kälte nicht (Marshall[380])), Benedict[672]), vgl. jedoch Kehrmann[307])), selbst $SnCl_2$ wirkt in der Kälte nur langsam ein (Marshall[380])), $CuSO_4$ beschleunigt die Reaktion, so daß in einigen Sekunden Entfärbung eintritt (Kranig[1599])). Jodkalium wird selbst in stark angesäuerter Lösung nur allmählich und bei weitem nicht quantitativ zu Jod oxydiert. Nur Ferrosalz und Titanosalz reduzieren den Kobaltioxalatkomplex rasch und vollständig. $K_4Fe(CN)_6$ wird in $K_3Fe(CN)_6$ übergeführt (Kehrmann[307])).

Reaktionskinetik des Zerfalls

Die Lösung des Kaliumkobaltioxalates ist im Dunkeln bei Zimmertemperatur längere Zeit beständig, doch tritt auch unter diesen Umständen nach einigen Monaten Abscheidung von Kobaltooxalat ein. Am Licht erfolgt die Zersetzung der Lösung rasch. Sowohl die Dunkelreaktion wie die Lichtreaktion vollziehen sich nach der Gleichung

$$2\,[Co(C_2O_4)_3]''' = 2\,CoC_2O_4 + 3\,C_2O_4'' + 2\,CO_2.$$

(Vránek[984]), Jaeger, Berger[1048]), Kranig[1599]), Bhagwat, Dhar[1788])).

Literatur S. 508.

Das abgeschiedene Kobaltooxalat besitzt nach Kranig die Zusammensetzung $CoC_2O_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$ (vgl. S. 389).

In Anwesenheit einer genügenden Menge Kaliumoxalat in der Lösung kommt es nicht zur Abscheidung des Kobaltooxalates, dieses bleibt vielmehr als Kaliumkobaltooxalat in Lösung:

$$2\ [Co(C_2O_4)_3]''' = 2\ [Co(C_2O_4)_2]'' + C_2O_4'' + 2\ CO_2.$$

Nach den Gleichgewichtsmessungen von Deakin, Scott und Steele[756]) im System Kobaltooxalat-Kaliumoxalat (vgl. S. 391) ist der notwendige Überschuß an Kaliumoxalat sehr groß. Vránek[984]) stellte aber fest, daß das Kobaltooxalat stark zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, so zwar, daß in 0,001 molaren $K_3Co(C_2O_4)_3$-Lösungen ohne Zusatz von Kaliumoxalat Trübung durch abgeschiedenes Kobaltooxalat erst eintritt, nachdem sich der größte Teil des Salzes bereits zersetzt hat.

Die ***Dunkelreaktion*** verläuft nach kinetischen Untersuchungen von Vránek[984]), Bhagwat und Dhar[1788]) monomolekular, ihr Temperaturkoeffizient c beträgt nach Vránek 4,56 (bestimmt zwischen 60 und 67⁰); Bhagwat und Dhar fanden zwischen 22 und 32⁰ c = 3,72, zwischen 32 und 42⁰ c = 3,54.

Lichtreaktion im polychromen Licht. Kinetische Untersuchungen der Lichtreaktion führten Vránek[984]), Jaeger, Berger[1048]), Bhagwat und Dhar[1788]) aus. Der erste arbeitete mit einer 600kerzigen Halbwattlampe oder einer Quarzquecksilberlampe und mit Lösungen von den Konzentrationen 0,0001—0,02 Mol. $K_3Co(C_2O_4)_3$ im Liter. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Messung der Lichtabsorption verfolgt. Jaeger und Berger verwendeten eine Quarzquecksilberlampe, die in einer Entfernung von 140 mm von der untersuchten Lösung aufgestellt war. Die Lösungen enthielten 0,7—2 g $K_3Co(C_2O_4)_3$ in 50 ccm (= 0,028—0,081 Mole im Liter). Als Maß des Reaktionsfortschrittes diente das abgeschiedene Kobaltooxalat. Bhagwat und Dhar[1788]) untersuchten im tropischen Sonnenlicht oder im Licht einer 1000 Watt-Lampe. Die Konzentration der Lösungen lag zwischen etwa 0,04—0,08 Mol. $K_3Co(C_2O_4)_3$ pro Liter. Die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Autoren weichen in wesentlichen Punkten voneinander ab, doch sind sie bei der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen auch nur teilweise vergleichbar. Nachstehend die wichtigsten Resultate:

Nach Vránek[984]) verläuft die Lichtreaktion in den Konzentrationsgrenzen von 0,01—0,002 Mol/Liter angenähert monomolekular, in sehr verdünnten Lösungen (0,0001 Mol/Liter) aber bimolekular. Mit abnehmender Konzentration an $K_3Co(C_2O_4)_3$ nimmt der Mittelwert der Koeffizienten der monomolekularen Reaktion beträchtlich zu. Die Koeffizienten sind ferner proportional der Lichtintensität.

Jaeger und Berger[1048]) fanden abweichend von Vránek, daß unabhängig von der Konzentration der angewendeten Lösung in gleichen Zeiten immer annähernd gleiche Mengen des Doppeloxalates zersetzt werden. Die folgenden Zahlen, die bei 60 Minuten langer Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe bei 22 ± 1⁰ C gewonnen wurden, veranschaulichen dies:

g $K_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ in 50 ccm	=	0,750	1,000	1,250	1,500	1,750	2,000
g Co im Niederschlag	=	0,0567	0,0546	0,0411	0,0475	0,0429	0,0465
% des Salzes zersetzt	=	62,2	42,8	27,5	26,5	20,5	19,5

Die Reaktion ist hiernach in bezug auf das Kaliumkobaltioxalat nullmolekular, sie hängt ausschließlich von der absorbierten Lichtmenge ab.

Literatur S. 508.

Nach Bhagwat und Dhar ist die photochemische Reaktion nur im Sonnenlicht in bezug auf $K_3Co(C_2O_4)_3$ nullmolekular, im Licht der 1000 Watt-Wolframlampe dagegen scheinbar monomolekular, die Geschwindigkeitskoeffizienten sind aber wie bei Vránek abhängig von der Anfangskonzentration an $K_3Co(C_2O_4)_3$. Im Sonnenlicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der absorbierten Energie, im Licht der 1000 Watt-Lampe dagegen proportional der 1. Potenz der absorbierten Energie.

Die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Art des eingestrahlten Lichtes läßt sich theoretisch vom Standpunkt der Lichtabsorption erklären. Wenn die Absorption hoch ist (Sonnenlicht), so ist die Reaktionsordnung null, wenn sie gering ist (Glühlampe), so nähert sich die Ordnung der Einheit. Es wurde festgestellt, daß sich die Absorption der Kaliumkobaltioxalatlösung im Sonnenlicht zu der im Licht der 1000 Watt-Lampe wie 20 : 5,5 verhält.

Wie die meisten photochemischen Reaktionen besitzt auch die photochemische Zersetzung des Kaliumkobaltioxalates einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten c. Vránek bestimmte ihn zwischen 11,9° und 21,9° zu c = 1,06, Bhagwat und Dhar fanden im Sonnenlicht zwischen 22 und 32° c = 1,16, zwischen 32 und 42° c = 1,13, im Licht der 1000 Watt-Lampe dagegen zwischen 22 und 32° c = 1,85.

Für die Quantenausbeute erhielten Bhagwat und Dhar folgende Werte:

Temperatur		22°	32°	42°
Quantenausbeute	Sonnenlicht	1,19	1,20	1,23
	Gesamtstrahlung der 1000 Watt-Lampe	0,47	0,72	1,06

Für die Reaktion gilt also angenähert das Einsteinsche Äquivalenzgesetz, im Sonnenlicht wird für einen absorbierten Lichtquant praktisch eine Molekel Salz zersetzt. Die Quantenausbeute wächst mit der Temperatur.

Lichtreaktion im monochromatischen Licht

Vránek[984]) führte auch Versuche über die photochemische Zersetzung im monochromatischen Licht durch. Es zeigte sich, daß das Kaliumkobaltioxalat gegenüber Licht von den Wellenlängen $\lambda = 579$ mμ und 546 mμ so gut wie unempfindlich ist, trotzdem in diesen Wellenbereich die erste Absorptionsbande des Salzes fällt (vgl. S. 497). Auch bei $\lambda = 492$ mμ vollzieht sich nur eine sehr langsame Zersetzung. Erst bei den Wellenlängen $\lambda = 436, 405, 366$ mμ, also innerhalb der 2. Absorptionsbande, ist das Kaliumkobaltioxalat ausgesprochen lichtempfindlich (vgl. auch Thomas[1022])).

Im monochromatischen Licht erweist sich die Reaktion wieder als scheinbar monomolekular. Die auf die Einheit der absorbierten Energie bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der Lösung unabhängig und steigt mit der Frequenz der wirksamen Strahlung ungefähr linear an. Für die Quantenausbeute ergaben sich folgende Zahlen:

Wellenlänge	436	405	366 mμ
Quantenausbeute	0,6	0,9	1,5

Die bei der Absorption von einem Elementarquantum zersetzte Anzahl von Molekülen wächst also mit der Frequenz beschleunigt an.

Einfluß von Zusätzen auf den photochemischen Zerfall. Kaliumoxalat verzögert nach Vránek[984]) die photochemische Zersetzung des Kaliumkobaltioxalates, und zwar setzen die ersten Anteile des Oxalates die Reaktionsgeschwin-

Literatur S. 508.

digkeit stark herab, mit zunehmender Menge sinkt der Einfluß und von einem Zusatz von 36 Molen Kaliumoxalat auf 1 Mol des Doppelsalzes angefangen ist keine Wirkung mehr zu bemerken.

Jaeger und Berger[1048]) untersuchten den Einfluß verschiedener Neutralsalze auf den Verlauf der photochemischen Zersetzung einer 0,0607 molaren $K_3Co(C_2O_4)_3$-Lösung bei 21 ± 1° C. Die Ergebnisse sind in Fig. 140 dargestellt, in welcher als Abszissen die Konzentrationen der zugesetzten Elektrolyten, ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter, aufgetragen sind und als Ordinaten die in 60 Minuten umgesetzten Mengen des Doppeloxalates, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge.

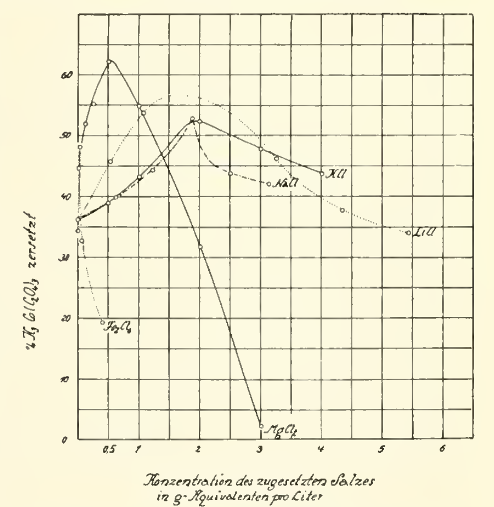


Fig. 140. Einfluß von Metallsalzen auf die Photolyse von $K_3Co(C_2O_4)_3$ nach Jaeger, Berger[1048]).

Der Verlauf der Kurven ist auffallend. Alkalichloride und Magnesiumchlorid verursachen zunächst eine starke Beschleunigung der photochemischen Reaktion, bei weiterer Erhöhung der Zusätze wird die Reaktionsgeschwindigkeit aber stark herabgesetzt und sinkt bei den Alkalisalzen auf den ursprünglichen Wert, bei Magnesiumchlorid praktisch auf Null.

Die Lage des Maximums der Kurven hängt deutlich von der Wertigkeit des zugesetzten Kations, das heißt von der Größe seiner elektrischen Ladung ab. Bei dem 2wertigen Mg z. B. ist das Maximum viel näher an der Ordinatenachse als bei den einwertigen Alkalimetallen und bei dem dreiwertigen Eisen fällt das Maximum fast mit der Ordinatenachse zusammen. Außer diesen Regelmäßigkeiten kommen aber auch, wie man an dem verschiedenen Kurvenverlauf bei den einzelnen Alkalisalzen sieht, spezifische Stoffeigenschaften zur Geltung. Eine Erklärung für die beobachteten Erscheinungen fehlt vorläufig.

Theoretische Erörterungen über den Salzeffekt bei der Photolyse vgl. bei Berger[1258]) und im Abschnitt Kobaltiammine.

Nach Vránek beeinflussen CO_2, HCl, H_2SO_4 die Geschwindigkeit der photochemischen Zersetzung des Kaliumkobaltioxalates nicht.

Über die Anwendbarkeit der Alkalikobaltioxalatlösung für photographische Zwecke vgl. A. und L. Lumière[414]).

Die einzelnen (inaktiven) Trioxalatokobaltiate

Lithium-Kobaltioxalat, $Li_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ (triklin-pinakoidal) und **Natrium-Kobaltioxalat, $Na_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 5\,H_2O$** (monoklin-prismatisch), im übrigen nach Herstellung, Aussehen und Verhalten ähnlich den Salzen von Kalium, Rubidium und Ammonium (Copaux[586, 628])). Bergmann[1247]) nahm die Entwässerungskurve des Natriumsalzes auf und schloß aus dem Verlauf auf die Existenz einiger niederer Hydrate, hauptsächlich eines 4-Hydrates.

Literatur S. 508.

Kalium-Kobaltioxalat, $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ 3,5 H_2O (Copaux[586, 628]), Thomas[1022]) Jaeger[1023]), Recoder[1923]), Johnson, Mead[1980]); enthält nach Sörensen[466]), Kehrmann und Pickersgill[307, 381]) und Brunner[1624]) nur 3 H_2O). Dieses Salz wird nach Sörensen[466]) dargestellt, indem man $CoCO_3$ in einem Gemisch gesättigter Lösungen von Kaliumoxalat und Oxalsäure löst, die Lösung bei etwa 40° mit PbO_2 unter Zusatz von Essigsäure oxydiert, filtriert und das tief grüne Filtrat mit Alkohol fällt (vgl. auch Copaux[586, 628, 673]), Recoder[1923])). Kehrmann[307]) gewann das Salz durch Lösen von frisch gefälltem $Co(OH)_3$ in Kaliumbioxalat und Oxalsäure; Kehrmann und Pickersgill[381]) oxydieren eine essigsaure Lösung von Kaliumkobaltooxalat elektrolytisch. Benedict[672]) bewirkt die Oxydation der Kaliumkobaltooxalatlösung mit Bromwasser, nach Brunner[1624]) ist auch die Oxydation mit ozonisiertem Sauerstoff in oxalsaurer Lösung anwendbar.

Eigenschaften. Nach Thomas[1022]) erhält man aus den Lösungen gut ausgebildete Kristalle, wenn man bei Temperaturen unter 13,2° im Dunkeln kristallisieren läßt. Oberhalb 13,2° scheiden sich die optisch aktiven Komponenten der Verbindung ab (vgl. S. 504).

Das Kaliumkobaltioxalat bildet dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle, die in dünnen Lamellen deutlichen Dichroismus (dunkelblau und smaragdgrün) zeigen (Kehrmann[307]), Bergmann[1247])). Die Kristalle gehören dem triklinpinakoidalen System an, $a:b:c = 0{,}5963:1:0{,}6590$, $\alpha = 91°42'$, $\beta = 101°23'$, $\gamma = 88°22'$ (Jaeger, Thomas[1023])); nicht isomorph mit den ebenfalls triklinen Kaliumdoppeloxalaten von Rhodium und Iridium (Thomas[1022]), weitere kristallographische Daten bei Copaux[586, 628, 673])).

Dichte $D^{15}/_{4^0} = 1{,}877$, Mol.-Vol. = 268,14 (Jaeger, Thomas[1022, 1023])).

Über die anomale Dispersion des Salzes vgl. Kundt[193]).

Nach Wiedemann[313a]) Johnson und Sucksmith[1924]) ist das Salz diamagnetisch, nach Berkman, Zocher[1346a]) jedoch paramagnetisch mit der spez. Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6 = 0{,}70$. Daraus berechnet sich die molare Suszeptibilität zu $350 \cdot 10^{-6}$, die Weisssche Magnetonenzahl zu 4,5 (Biltz[1442])).

Bei Lichtausschluß ist das Salz unbegrenzt haltbar.

Wenn es längere Zeit am Licht aufbewahrt worden ist, enthält es Kobaltooxalat und ist dann nicht mehr völlig in Wasser löslich[1022]) (vgl. S. 498). Blaues Licht bewirkt eine schnellere Zersetzung als rotes oder grünes Licht. Es ist bemerkenswert, daß gelbes und orange gefärbtes Licht nicht stärker wirkt als rotes Licht, obwohl es stärker absorbiert wird als dieses (vgl. auch S. 500).

Über H_2SO_4 gibt das Salz langsam Wasser ab. Die Isotherme gibt keinen Anhaltspunkt für die Existenz bestimmter Hydrate (Bergmann[1247])). Beim Erhitzen auf 100—150° zersetzt sich Kaliumkobaltioxalat unter CO_2-Entwicklung und Hinterlassung roten Co(2)-Salzes[628, 1247]).

100 g Wasser lösen bei 0° 34,50 g, bei 14° 36,81 g des Salzes (Thomas[1022])). Sörensen[466]) fand für 19,8° eine Löslichkeit von 37,3 g Anhydrid in 100 g Wasser. Diese Löslichkeitsbestimmung fällt bereits in das metastabile Gebiet der Löslichkeitskurve (vgl. S. 504).

Über Lichtabsorption und Zerfall der Lösungen vgl. S. 498.

Kalium-Natrium-Kobaltioxalate: In der Literatur sind Mischsalze folgender Zusammensetzungen beschrieben: $KNa_2Co(C_2O_4)_3 \cdot 4\ H_2O$, tief grüne, fast schwarze Pyramidentetraeder (Kehrmann, Pickersgill[413])), $K_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 6\ H_2O$, Pyramidentetraeder (Kehrmann[307])), $K_5Na_{19}[Co(C_2O_4)_3]_8 \cdot 32\ H_2O$, pseudokubische Trapezoeder (Copaux[586, 628])). Es ist unwahrscheinlich, daß dies tat-

Literatur S. 508.

sächlich verschiedene Verbindungen sind, vielmehr dürfte es sich um Mischkristalle handeln.

Rubidium-Kobaltioxalat, $Rb_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 4\,H_2O$, wird wie das Kaliumsalz erhalten. Rhombische, grüne, polychroitische Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen (Copaux[586, 628]).

$Rb_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 5\,H_2O$, aus den Lösungen der Bestandteile beim Eindunsten im Vakuum, monokline Kristalle (Copaux[586, 628]).

Ammonium-Kobaltioxalat, $(NH_4)_3Co(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$, wird durch Oxydation von Ammoniumkobaltooxalat mit PbO_2 analog dem Kaliumsalz (S. 502) dargestellt (Sörensen[466]), Copaux[586, 628]); außerdem entsteht es bei der anodischen Oxydation einer gemischten Lösung von Kobalto- und Ammoniumoxalat (Marshall[380]).

Tief grüne, fast schwarze, dichroitische [grün und blau][380]), monokline Prismen, isomorph mit dem Kalium- und Rubidiumsalz, Mol.-Vol. = 478 (Copaux[628]). Die Kristalle verwittern an der Luft und verlieren im Vakuum über Schwefelsäure fast die Hälfte des Wassers, sie sind lichtempfindlich (Marshall[380]). Das Salz ist weniger beständig als das Kaliumsalz, und viel leichter als dieses sowohl in Wasser wie in Weingeist löslich. 100 g Wasser lösen bei 20,8° 170 g Salz (Sörensen[466]).

$(NH_4)_3Na_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 7\,H_2O$, monokline Kristalle (Copaux[586, 628]).

Calcium-Kobaltioxalat, $Ca_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 6\,H_2O$. Die Lösung der Kobaltioxalsäure (S. 497) wird mit $CaCO_3$ fast neutralisiert und im Vakuum eingedunstet. Dunkelgrüne Nadeln (Benedict[672]).

Strontium-Kobaltioxalat, Darstellung und Eigenschaften wie beim Bariumsalz, in Wasser leichter löslich als dieses (Kehrmann, Pickersgill[413]).

Barium-Kobaltioxalat, $Ba_3Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 12\,H_2O$, aus $K_3Co(C_2O_4)_3$ und $BaCl_2$, grüne Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich (Kehrmann, Pickersgill[307, 413]).

$PbKCo(C_2O_4)_3$, aus $K_3Co(C_2O_4)_3$ und $Pb(NO_3)_2$, **$Ag_5K[Co(C_2O_4)_3]_2 \cdot 6—8\,H_2O$,** aus $K_3Co(C_2O_4)_3$ und $AgNO_3$, grüner kristallinischer Niederschlag (Kranig[1599]).

Spiegelbildisomerie des Kalium-Kobaltioxalates:

Zur Theorie dieser Isomerie vgl. ds. Hdb. IV, 1, 2 S. 193. Das nach den S. 502 angeführten Methoden hergestellte Kalium-Kobaltioxalat ist ebenso wie die entsprechenden Oxalate von Cr^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, Fe^{III} als racemische Verbindung zu betrachten. Die Zerlegung in die optischen Antipoden gelang Jaeger und Thomas[1022, 1023]), und zwar zunächst durch fraktionierte Kristallisation des Strychninsalzes, das durch Umsetzung mit KJ wieder in das K-Salz zurückverwandelt werden kann. Die erste (wenigstlösliche) Strychninsalzfraktion lieferte l-$K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Das Verfahren ist später von Johnson und Mead[1980]) in Einzelheiten noch verbessert worden, so daß diese aktive Salze von weit höherer Drehung erhielten.

Von Jaeger und Thomas[1022, 1023]) wurde aber auch gefunden, daß inaktives $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ 3,5 H_2O einen Umwandlungspunkt (13,2°) besitzt, oberhalb dessen die aktiven Formen getrennt auskristallisieren. d- und l-Salz sind aber nicht auf diesem Wege durch Aussuchen zu trennen, weil den Einzelkristallen die sonst zur Unterscheidung optischer Antipoden dienende hemiëdrische Fläche fehlt. Daß

Literatur S. 508.

spontane Spaltung bei Kristallisation (z. B. bei 18⁰) erfolgt, ergibt sich daraus, daß einzelne solcher Kristalle eine optisch aktive Lösung liefern.

Es ist dies der erste sichergestellte Fall der spontanen Spaltung eines racemischen komplexen Schwermetallsalzes in seine optischen Antipoden. Läßt man bei tiefen Temperaturen kristallisieren, so fällt das racemische Salz aus. Alle Operationen müssen im Dunkeln ausgeführt werden.

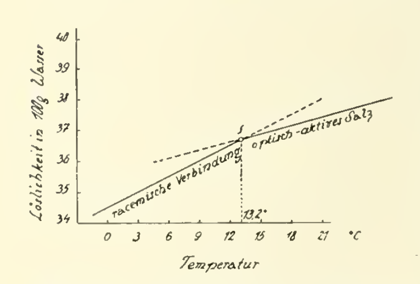


Fig. 141. Löslichkeit des racemischen Kalium-Kobaltioxalates und seiner optisch-aktiven Komponenten nach Thomas[1022]).

Die Umwandlungstemperatur der racemischen Verbindung in die optisch aktiven Spaltungsprodukte liegt nach den in Fig. 141 veranschaulichten Löslichkeitsbestimmungen bei 13,2⁰*). Oberhalb dieser Temperatur zeigen die optischen Antipoden die kleinere Löslichkeit, unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die racemische Form die schwerer lösliche, sie bildet hier also den beständigen Bodenkörper.

Die Umwandlung der racemischen Form in die aktiven Komponenten und umgekehrt vollzieht sich recht langsam. Die Umwandlungstemperatur läßt sich demnach dilatometrisch nur angenähert feststellen; es ergaben sich auf diesem Wege Werte zwischen 12 und 16⁰.

Eigenschaften der optischen Antipoden: d- und l-$K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot aq$ kristallisieren nach Jaeger und Thomas[1022, 1023]) mit 1 H_2O, nach Johnson und Mead[1980]) mit 2 H_2O. Sie gehören dem trigonalen trapezoedrischen System an und sind vollkommen isomorph mit den entsprechenden Kalium-Rhodium- und Kalium-Iridiumoxalaten (die abweichenden Verhältnisse bei der racemischen Verbindung vgl. S. 502). An den Kristallen fehlen die Flächen der rechten und linken Bipyramiden der Trapezoeder, die optischen Antipoden lassen sich demnach durch Aussuchen nicht voneinander trennen. Es besteht sehr wenig Neigung zur Bildung hemiedrischer Formen, Achsenverhältnis bei der l-Form: $a:c = 1:0{,}8968$, $\alpha = 100°27'$. Topisches Achsenverhältnis bei der d-Form: $\chi:\omega = 7{,}4676:6{,}6971$.

Dichte der d-Form $D_{15^0} = 1{,}8893$, Mol.-Vol. $= 242{,}57$[1022, 1023])). Das d-Salz ist diamagnetisch (Johnson, Sucksmith[1924])). In 100 g Wasser lösen sich*) bei 20⁰: 37,4, bei 22⁰: 37,6 g l-Antipode[1022, 1023]); vgl. die Angabe von Sörensen[466]), S. 502.

Lichtabsorption und Dispersion: Die l-Form zeigt bei einer Konzentration von 0,41% in einer Schichtdicke von 20 cm deutliche Absorptionsbanden im Gelb und im Blau, die mit der Absorption des Racemats übereinzustimmen scheinen, vgl. Fig. 139 und 143. Konzentriertere Lösungen sind in einer Schichtdicke von 20 cm fast undurchsichtig.

---

*) Die Löslichkeitsangaben sind nicht ganz klar. Thomas[1022]) gibt an: 100 g H_2O lösen bei 20⁰: 37,40; bei 22⁰: 37,6 der l-Antipode, während Jäger[1023]) dieselben Zahlen als g Salz/100 g Lösung mitteilt. Dies ist nun nach einer Privatmitteilung von Jäger ein Irrtum, aber es bleibt noch die Unsicherheit, ob unter „l-Antipode" Anhydrid oder Hydrat gemeint ist. Während Jäger (Privatmitteilung) zur Annahme neigt, daß das Hydrat gemeint sei, spricht die Fig. 141 für Anhydrid, da im Umwandlungspunkt zweier verschiedener Hydrate die Löslichkeit nur dann „gleich" wird, wenn man die Löslichkeit auf wasserfreies Salz bezieht. Unter dieser Annahme sind auch die Angaben von Thomas mit denen von Sörensen (S. 502) vereinbar.

Literatur S. 508.

Für die *molare Rotationsdispersion* fanden Jäger und Thomas[1022, 1023]) bei den beiden Antipoden den in Fig. 142 dargestellten spiegelbildlichen Verlauf; die Kurven zeigen sehr eigenartige Form, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Dispersionskurve von $K_3Cr(C_2O_4)_3$ erkennen läßt, dagegen von den Kurven für $K_3Ir(C_2O_4)_3$ und $K_3Rh(C_2O_4)_3$ erheblich abweicht. Nach neueren Untersuchungen

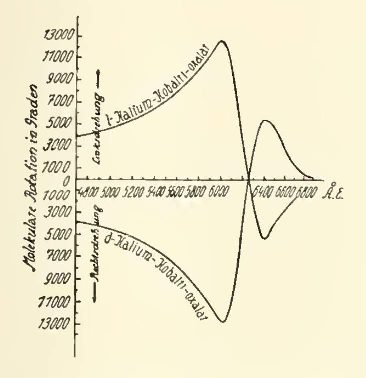


Fig. 142. Molekulare Drehung von d- und l-$K_3Co(C_2O_4)_3$ nach Thomas[1022]).

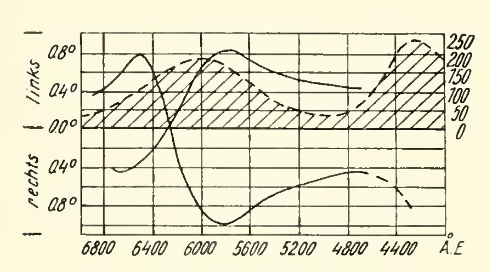


Fig. 143. Rotationsdispersion und Lichtabsorption von d- und l-$K_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot aq$. Linke Ordinate: Drehung in ° für 30 cm-Rohr. Rechte Ordinate: Mol. Abs. Koeff. α nach $I = I_0 \cdot 10^{-\alpha d c}$. d = Schichtdicke, c = Mole/l.

von Johnson und Mead[1980]) haben Jäger und Thomas die Messungen nicht an einem optisch reinen Material ausgeführt, da sie selbst sehr viel höhere Drehungen beobachten konnten. An Lösungen von 0,0156 g d- und l-$K_3Co(C_2O_4)_3$/100 cm^2 fanden Johnson und Mead im 30 cm-Rohr die in Fig. 143 dargestellte Rotationsdispersion; die Figur enthält auch die Lichtabsorption, doch kann auf die theoretisch interessanten Beziehungen zwischen dieser und der Rotationsdispersion hier nicht eingegangen werden. Bemerkenswert ist, daß die Dispersionskurve der l-Antipode nicht das Spiegelbild der Kurve der d-Antipode ist, was theoretisch zu fordern wäre. Eine Deutung der Anomalie können die Verfasser nicht geben; sie halten auch die von Jäger und Thomas gefundene Symmetrie von d- und l-Kurve für Zufall. (Um die Kurven von Jäger und Thomas [Fig. 142] mit denen von Johnson und Mead [Fig. 143] quantitativ vergleichen zu können, ist zu beachten, daß jene das molekulare Drehvermögen $[M] = \alpha \cdot V/l$ setzen, wobei α der Drehwinkel, l die Rohrlänge und V das Volumen in ccm für ein Mol des drehenden Stoffes ist.)

Autoracemisation: Selbst unterhalb der Umwandlungstemperatur erfolgt in Lösung die Umwandlung der optischen Antipoden in das racemische Salz recht langsam. Die l-Form geht z. B. bei 12° in einem Tage etwa zur Hälfte, in 2 Tagen zu 2 Drittel, in 4 Tagen zu 9 Zehntel in die racemische Form über. Die Autoracemisation wird von Thomas und Fraser[1169]) in analoger Weise gedeutet, wie dies bei Kaliumferrioxalat in diesem Handbuch Bd. IV/3, 2, B 380 angegeben ist.

d- und l-Strychniniumsalz sind nach Johnson und Mead[1980]) tiefgrün und wahrscheinlich rhombisch; das erste enthält 14 H_2O, das zweite etwa 10 H_2O. Das l-Salz ist nach Johnson, Sucksmith[1924]) diamagnetisch. Das feste l-Salz racemisiert sich völlig in wenigen Wochen, das feste d-Salz verliert 25% der Aktivität und bleibt dann unverändert[1980]).

Literatur S. 508.

4-Oxalato-2-Ol-2-Kobaltiate

Wegen der Konstitution der Salze dieser Reihe vgl. S. 496.

Kaliumsalz, $K_4[Co_2(OH)_2(C_2O_4)_4] \cdot 3\,H_2O$. Zur Darstellung wird eine konz. Lösung von Kaliumoxalat (neutral) mit Kobaltooxalat in der Hitze gesättigt, dann gibt man noch die Hälfte der ursprünglichen Menge Kaliumoxalat zu, oxydiert bei 65° mit Wasserstoffsuperoxyd und läßt erkalten, worauf das Salz ausfällt.

Tief grüne sehr beständige rhomboedrische Mikrokristalle, die sich selbst auf 100° unzersetzt erhitzen lassen und über P_2O_5 kein Wasser abgeben. 1000 g Wasser lösen bei

12,5°	13,5°	14,4°	17,5°
5,65	6,04	6,47	7,8 g Salz.

In gesättigter Kaliumoxalatlösung ist das Salz praktisch unlöslich, dagegen löslich in Ammonoxalatlösung. Aus dieser Lösung kristallisiert das Ammoniumsalz (Durrant[634]).

Gefrierpunkte der wäßrigen Lösung:

g Salz in 100 g Wasser	Scheinbares Mol.-Gewicht	i
0,510	158	4,5
0,634	159	4,5
0,781	162	4,4

Der Wert des van 't Hoffschen Koeffizienten i deutet auf ein Salz mit 5 Ionen entsprechend der oben angeschriebenen Formel (Percival, Wardlaw[1600]), vgl. auch Durrant[634]).

Molare Leitfähigkeit μ bei 25°:

v =	43,9	87,8	178,4	702,4	1427,2	Mole/L
μ_{25^0} =	302	337	359	386	385	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Die Leitfähigkeit ist niedrig, wie es für solch schweres Komplexion zu erwarten ist (Percival, Wardlaw[1600]).

Das Absorptionsspektrum der Lösung weicht von den Spektren der übrigen grünen Kobaltlösungen ab. Es treten zwei helle Banden auf, eine im Grün mit dem Zentrum bei 5150 Å, die andere im Rot mit dem Zentrum bei 6615 Å (Durrant[634]).

Die wäßrige Lösung läßt beim Erwärmen auf 70° einen braunen Niederschlag ausfallen. Mineralsäuren und Essigsäure verursachen einen Farbenumschlag in rosa und Entwicklung von CO_2 (Percival, Wardlaw[1600]), vgl. auch Durrant[634]).

Durch Umsetzung der konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes mit anderen Metallsalzen wurden folgende Salze dieser Reihe hergestellt:

$$[Co_2(OH)_2(C_2O_4)_4] = [kompl.].$$

$(NH_4)_4$ [kompl.] $\cdot$ 3 H_2O, grüne rhombische Prismen (Durrant[634]).

Ca_2 [kompl.] $\cdot$ 4 H_2O, grüne mikroskopische Prismen, die bei 100° vollständig zersetzt werden (Durrant[634]), flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag (Percival, Wardlaw[1600]).

Sr_2 [kompl.] $\cdot$ 5 H_2O, in Wasser unlöslicher Niederschlag[1600]).

Ba_2 [kompl.] $\cdot$ 3 H_2O, licht grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag[1600]).

Literatur S. 508.

Pb_2 [kompl.] · 3 H_2O, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag[1600]).

Ag_4 [kompl.] · 5 H_2O tritt in 2 Formen auf, nämlich in einer dunkelgrünen kristallinischen und in einer lichtgrünen flockigen Form[1600]).

Kobaltimalonat-Komplexverbindungen

Kobaltimalonat ist an sich nicht bekannt, dagegen sind die Kaliumsalze komplexer Kobaltimalonsäuren hergestellt worden, die den Kobaltioxalaten analoge Formeln besitzen:

Kalium-trimalonato-kobaltiat, $K_3[Co(C_3H_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$. $CoCO_3$ wird in einer gesättigten Lösung von Kaliummalonat gelöst, die auf 0° gekühlte Lösung wird mit PbO_2 unter Zusatz von Essigsäure oxydiert, und das Salz schließlich mit Alkohol gefällt. Tief grüner, kristallinischer Niederschlag, viel unbeständiger als das entsprechende Oxalat. Die Lösung scheidet beim Stehen ein Kobaltosalz ab[1072]).

Natrium- und Ammoniumsalz sind noch unbeständiger als das Kaliumsalz (Thomas[1072])).

Kalium-4-malonato-2-ol-2-kobaltiat, $K_4[Co_2(OH)_2(C_3H_2O_4)_4] \cdot 5\,H_2O$. Kaliumkobaltomalonatlösung wird bei 40° mit H_2O_2 oxydiert, die Flüssigkeit wird rasch gekühlt und das Salz mit Alkoholäther ausgefällt.

Salbeigrünes Salz, in Wasser viel leichter löslich als das entsprechende Oxalat (S. 506). Die Lösung ist olivgrün gefärbt und zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur in einigen Stunden. In der Wärme erfolgt die Zersetzung rasch. Säuren färben die Lösung unter CO_2-Entwicklung rot, NaOH gibt einen braunen Niederschlag.

Gefrierpunkte der wäßrigen Lösung:

g Salz/100 g Wasser	=	2,129	4,300	4,730	5,810	6,793
Scheinbares Molekulargewicht	=	128	133	148	139	150
i	=	6,3	6,1	5,4	5,8	5,4

Der hohe Wert des osmotischen Koeffizienten i deutet darauf hin, daß das Salz selbst bei 0° zum Teil zersetzt ist.

Molare Leitfähigkeit μ bei 0°:

v	=	20,4	28,4	40,8	56,8	81,6	113,6	227,2	454,4	908,8	1817
μ_{0°	=	153	166	186	193	199	215	227	243	241	246

Die niedrigen Werte der Leitfähigkeit sind bei einem Salz mit einem schweren Komplexion zu erwarten (Percival, Wardlaw[1600])).

Kobaltisalze anderer aliphatischer Säuren: Versetzt man eine Kobaltosalzlösung mit einem Überschuß der Alkalisalze von Bernsteinsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und oxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd, evtl. auch mit Hypochlorit oder Hypobromit, so entstehen grüne Lösungen, in denen das Kobalt wahrscheinlich in Form komplexer Anionen von ähnlichem Aufbau enthalten ist wie in den Bikarbonat-, Oxalat- oder Malonatlösungen (vgl. S. 494, 496, 507). Die Absorptionsspektren der Lösungen weisen untereinander kleine Abweichungen auf. Es gelang bisher nur, aus der Kaliumglykolatlösung das darin enthaltene Salz in festem Zustande in Form grüner Kristallnadeln abzuscheiden, aber auch dieses Salz wurde nicht analysiert (Durrant[634])). Über die bei der Oxydation der organischen Kobaltosalzlösungen stattfindenden Reaktionen vgl. S. 205.

Literatur S. 508.

Kobalti-acetylacetonat, $Co(C_5H_7O_2)_3$. In Wasser suspendiertes, gefälltes Kobaltihydroxyd wird mit einem Überschuß an Acetylaceton behandelt (Urbain, Debierne[519])); ferner entsteht das Salz in guter Ausbeute beim Kochen der Lösung von $Na[Co(C_5H_7O_2)_2(NO_2)_2]$ (S. 492) (Rosenheim, Garfunkel[827])) und als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Acetylaceton auf $Co(OH)_2$ (Gach[540a]), vgl. S. 398).

Tief dunkelgrüne, fast schwarze monokline Kristalle, die nach Astbury[1342]) abweichend von Ferriacetylacetonat, dagegen übereinstimmend mit den Acetylacetonaten von Al, Cr, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, Ga der Raumgruppe C_{2h}^5 angehören. Der 4 Moleküle enthaltende Elementarkörper besitzt folgende Dimensionen: a = 14,2 Å, b = 7,50 Å, c = 16,4 Å, $\beta = 99^0 38'$, Dichte, berechnet = 1,43.

Das Salz schmilzt bei 240—241°, zersetzt sich bei höherer Temperatur; es ist in organischen Lösungsmitteln mit intensiv grüner Farbe löslich, aus der Lösung in Äther oder Chloroform umkristallisierbar. Kryoskopische Messungen ergeben das einfache Molekulargewicht (Urbain, Debierne[519]), Rosenheim, Garfunkel[827]), Gach[540a]), Barbieri[1511])). Absorptionsspektrum vgl. bei Lifschitz, Rosenbohm[1063]), Morgan, Moss[928b]). Spez. magnet. Suszeptibilität bei $20^0 = 0{,}57 \cdot 10^{-6}$ (Ishiwara[907]), vgl. auch Cambi, Szegö[1794])).

Kobaltisilikat ist nicht bekannt. Versetzt man die blaue Lösung eines Kobaltosalzes in überschüssiger Natriumsilikatlösung (vgl. S. 399) mit H_2O_2, Cl_2 oder Br_2, so färbt sie sich grünlichgelb und enthält nun wahrscheinlich $Na_3Co(SiO_3)_3$. Wurde die Oxydation mit Chlor oder Brom durchgeführt, so zersetzt sich die Lösung in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages von $Co(OH)_3$. Die vorstehenden Reaktionen können zu einem empfindlichen Nachweis von Kobalt neben Nickel verwendet werden (Jindal[1249])).

Literaturverzeichnis zu „Kobaltmetall, Kobaltverbindungen“

1780.

1) Rinman, Kongl. Sv. Vet. Akad. Handl. **1780**, 163.

1802.

1a) Thénard, Ann. Chim. **42**, 210.

1804—1807.

2) Proust, Gehlens J. **3**, 410, 579; Ann. Chim. **60**, 226.
2a) Thénard, J. Mines **15**, 132; Gehlens J. **2**, 510.

1811—1818.

2b) Davy, Phil. Trans. **1811**, 23; Ann. Chim. **79**, 12.
2c) Berzelius, Schweig. J. **6**, 164 (1812).
2d) Laugier, Ann. Chim. Phys. [2] **9**, 267 (1818).

1819.

3) Grotthuss, Gilb. Ann. **61**, 70.

1820.

4) Berzelius, Schweig. J. **30**, 50.
5) Döbereiner, Schweig. J. **28**, 160.
6) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl., 3. Bd.
6a) Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. [2] **14**, 189.

1822.

7) Seebeck, Abh. Berl. Akad. **1822/23**, 306; Pogg. Ann. **6**, 6, 146 (1826).

1823.

8) Berzelius, Ann. Chim. Phys. [2] **24**, 61 (1823); Pogg. Ann. **1**, 26 (1824),

1824.

9) Berthier, Ann. Chim. Phys. [2] **25**, 98.
10) Brooke, Ann. Phil. **23**, 364.

1825.

11) Magnus, Ann. Chim. Phys. [2] **21**, 103 (1825); Pogg. Ann. **3**, 81 (1825), **6**, 509 (1826).

1826.

12) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 55, 171.

1827.

13) Mitscherlich, Pogg. Ann. **11**, 327.
14) Rose, Pogg. Ann. **9**, 40.
14a) Gmelin, Handb. d. theoret. Chem. 3. Aufl., Frankfurt 1827, I. Bd. S. 1206.

1828.

15) Rose, Pogg. Ann. **12**, 87.
16) Rose, Pogg. Ann. **12**, 295.

1829.

17) Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 247.

1830.

18) Berthemot, Ann. Chim. Phys. [2] **44**, 391.
19) Setterberg, Pogg. Ann. **19**, 53.
20) Rose, Pogg. Ann. **20**, 147.
20a) Stromeyer, Götting. gelehrte Anz. **1830**, I, 111.

1832.

21) Hess, Pogg. Ann. **26**, 542.
22) Becquerel, Ann. Chim. Phys. [2] **51**, 101.

1833.

23) Rose, Pogg. Ann. **27**, 117.

1834.

24) Berzelius, Pogg. Ann. **33**, 126; Lehrb. d. Chem. (3. Aufl.) III, 407.

1835.

26) Winkelblech, Lieb. Ann. **13**, 148, 253.

1836.

27) Erdmann, J. prakt. Chem. [1] **7**, 254.
28) Regnault, Ann. Chim. Phys. [2] **62**, 351.

1837.

29) Rammelsberg, Pogg. Ann. **42**, 111.
30) Wittstein, Buchners Repert. Pharm. **57**, 35.

1838.

32) Dulong, C. r. **7**, 871.
33) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 561.
34) Wittstein, Buchners Repert. Pharm. **63**, 314.

1839.

35) Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 155.
36) Muspratt, Lieb. Ann. **50**, 282 (1844).

1840.

36a) Fellenberg, Pogg. Ann. **50**, 73.

1841.

36b) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 236.

1842.

37) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 244.
38) Liebig, Lieb. Ann. **41**, 291.
39) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 63.
40) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 71.

41) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 308.
41a) Haidlen, Fresenius, Lieb. Ann. **43**, 129.
41b) Fresenius, Lieb. Ann. **41**, 23.

1843.

42) Malagutti, Sarzeau, Ann. Chim. Phys. [3] **9**, 431.
42a) Wächter, J. prakt. Chem. [1] **30**, 328.

1844.

43) Péligot, C. r. **19**, 670.
44) Hankel, Pogg. Ann. **62**, 197.
45) Beetz, Pogg. Ann. **61**, 472.

1845.

46) Playfair, Joule, Mem. chem. Soc. London **2**, 401; **3**, 45.

1846.

47) Poggiale, C. r. **23**, 762.
48) Völker, Lieb. Ann. **59**, 34.
49) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 391.
50) Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] **16**, 197; Lieb. Ann. **58**, 55.
51) Knop, Schnedermann, J. prakt. Chem. [1] **37**, 461.

1847.

52) Zwenger, Lieb. Ann. **62**, 157.
53) Maddrell, Lieb. Ann. **61**, 53; Phil. Mag. [3] **30**, 326.
54) Fischer, Pogg. Ann. **72**, 477 (1847); **74**, 121 (1849).

1848.

55) Hautz, Lieb. Ann. **66**, 280.
56) Ebelmen, J. prakt. Chem. [1] **43**, 472.
57) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1848**, 385.
57a) Rammelsberg, Pogg. Ann. **73**, 80.
57b) Liebig, Lieb. Ann. **65**, 244.

1849.

58) Rammelsberg, Pogg. Ann. **78**, 93.

1850.

59) Maumené, C. r. **30**, 209.
60) Reynoso, C. r. **31**, 68.
61) Sénarmont, Ann. Chim. Phys. [3] **30**, 129; J.-Ber. **1850**, 254.
61a) Ludwig, Journ. prakt. Chem. [1] **51**, 129.

1851.

62) Claudet, Phil. Mag. [4] **2**, 253.
63) Ebelmen, Mém. présentés par div. sav. à l'acad. des sc. **13**, 516; Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 34 (1851); J.-Ber. **1851**, 12; J. prakt. Chem. [1] **55**, 342 (1852).
64) Sénarmont, Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 129.
65) Gentele, Oefvers. af Sv. Vet. Akad. Förhandl. **1851**, Nr. 4, 123; J.-Ber. **1851**, 359.
66) Sainte-Claire Deville, Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 75; **35**, 438; J.-Ber. **1851**, 309; **1852**, 324.
67) H. Rose, Pogg. Ann. **84**, 547.
68) Sonnenschein, J. prakt. Chem. [1] **53**, 339.

1852.

69) Mazade, C. r. **34**, 479.
70) Reynoso, C. r. **34**, 795.
71) Girard, C. r. **34**, 918.
72) Heffter, Pogg. Ann. **86**, 418.
73) H. Rose, Pogg. Ann. **88**, 299.
74) Frémy, Ann. Chim. Phys. [3] **35**, 257; Lieb. Ann. **83**, 227.
75) Gibbs, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **14**, 204; J. Ber. **1852**, 728.
76) Saint-Èvre, C. r. **33**, 166; **35**, 552.

1853.

77) Henry, J. Pharm. Chim. [3] **24**, 305.
78) A. Müller, J. prakt. Chem. [1] **60**, 474.
79) Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 31.

1854.

80) Wagner, J. prakt. Chem. [1] **61**, 129.
81) Buckton, Chem. Soc. Quart. J. **7**, 22 (1854); J. prakt. Chem. [1] **64**, 76 (1855).

1855.

82) v. Hauer, Ber. Wien. Akad. **17**, 331.
83) Marignac, Mém. Soc. Phys. Genève **14**, 246; Lieb. Ann. **97**, 294; Oeuv. compl. I, 390.
84) Tobler, Lieb. Ann. **95**, 193.
85) Vohl, Lieb. Ann. **94**, 57.
86) Müller, Pogg. Ann. **96**, 140; J.-Ber. **1855**, 152.
87) Bödeker, Lieb. Ann. **94**, 357.
88) Rammelsberg, Pogg. Ann. **95**, 197.
89) Schwarzenberg, Lieb. Ann. **97**, 211.
90) Stromeyer, Lieb. Ann. **96**, 218.

1856.

91) Claus, Lieb. Ann. **99**, 48.
92) Deville, Ann. Chim. Phys. [3] **46**, 202.
93) Pebal, Lieb. Ann. **100**, 257; Wien. Akad. Ber. **21**, 169.
94) Mayer, Lieb. Ann. **101**, 266.
95) Marignac, Ann. Mines [5] **9**, 1; Lieb. Ann. **97**, 294; Oeuv. compl. I, 431.
96) Gentele, J. prakt. Chem. [1] **69**, 129.

1857.

97) Schneider, Pogg. Ann. **101**, 387; Lieb. Ann. **104**, 221.
98) Masson, C. r. **44**, 464; Pogg. Ann. **103** (1858), 272.
99) Babo, Verhandl. Ges. Beförd. Naturwiss. Freiburg **1857**, Nr. 17; J.-Ber. **1857**, 72.
100) Gibbs, Genth, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **23**, 234, 319; **24**, 86; Researches on the Ammonia-Cobalt Bases **1856**, 48; Lieb. Ann. **104**, 150, 295.
101) Rose, Pogg. Ann. **101**, 497.

1858.

102) Gladstone, J. Chem. Soc. **10**, 79.
103) Grailich, Krystall-opt. Untersuchungen, Wien-Olmütz, 1858; Grailich, v. Lang, Ber. Wien. Akad. **27**, 3.
104) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 64; **108**, 21.
105) v. Hauer, J. prakt. Chem. [1] 74, 433.
106) Damour, Deville, J.-Ber. **1858**, 135.
107) Reitler, Vierteljahrsschr. pr. Pharm. **7**, 246; J.-Ber. **1858**, 202.
108) Weselsky, Ber. Wien. Akad. **30**, 205.
108a) Marignac, Mém. Soc. Phys. **14** (1855), 246; Oeuv. compl. I, 390.

1859.

109) Gladstone, J. Chem. Soc. **11**, 36.
111) Murmann, Rotter, Ber. Wien. Akad. **34**, 135.
112) Ordway, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **27**, 14; J.-Ber. **1859**, 113.
113) Nylander, Kon. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1859**, 281; J. prakt. Ch. [1] **79**, 379.
114) H. Rose, Traité de chim. analytique, Paris **1859**, I, 535.
115) Murmann, Rotter, Ber. Wien. Akad. **34**, 135.
116) Handl, Ber. Wien. Akad. **32**, 242; J.-Ber. **1859**, 279.
117) Salvétat, C. r. **48**, 295.

1860.

118) Bödeker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860; J.-Ber. **1860**, 16.
119) v. Hauer, Ber. Wien. Akad. **39**, 839.
120) Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 419; J. Pharm. [3] **46**, 119 (1864); C. r. **59**, 37 (1864); J.-Ber. **1860**, 72; **1864**, 130.
121) Rose, Pogg. Ann. **110**, 411.
122) Lang, Kon. Sv. Vet. Akad. Handl. **1860**; Pogg. Ann. **118**, 282 (1863); J. prakt. Ch. [1] **86**, 295 (1862).

1861.

123) Nicklès, C. r. **52**, 869.
124) Lange, J. prakt. Ch. [1] **82**, 139.

1862.

125) Rousseau, bei Regnault, Lieb. Ann. **121**, 237.
126) Regnault, Lieb. Ann. **121**, 237; Ann. Chim. Phys. [3] **63** (1861), 5.
127) Blattner, Bl. Soc. chim. du Nord **1862**, 58.
128) Dexter, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **33**, 121.
129) Elliot, On the magnetic combin., Göttingen **1862**, 33.
130) Chancel, Précis d'analyse chim., Paris **1862**, I, 263.
131) Braun, Ammoniakal. Kobaltverbb., Göttingen **1862**; Lieb. Ann. **125**, 153.
132) Field, Quart. J. Chem. Soc. **14**, 51.

1863.

133) Cleve, Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. **20**, 9; J. prakt. Ch. [1] **91**, 227 (1864); Bl. Soc. chim. [2] **2**, 37 (1864).
134) Russell, J. Chem. Soc. [2] **1**, 51; J.-Ber. **1863**, 265.
135) Schlagdenhauffen, J. Pharm. [3] **44**, 100; J.-Ber. **1863**, 305.
136) Geuther, Lieb. Ann. **128**, 157.
137) Hampe, Lieb. Ann. **125**, 334.

1864.

138) Braun, Z. anal. Ch. **3**, 461; J. prakt. Ch. [1] **91**, 107.
139) Remelé, Z. anal. Ch. **3**, 319.
140) Cl. Winkler, J. prakt. Ch. [1] **91**, 213, 351.
141) Cl. Winkler, J. prakt. Ch. [1] **91**, 209
142) Himly, Z. anal. Ch. **3**, 222.
143) Dehms, Dingl. polyt. J. **172**, 440; **173**, 436; Z. anal. Ch. **3**, 218, 494.
144) Schultze, Jenaische Ztg. Med. Nat.wiss. **1**, 428, 433; J.-Ber. **1864**, 270.
145) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. Bd. **3**, 1, 289; J.-Ber. **1864**, 37.
146) Mulder, Scheikundige Verhandel. **1864**, 68; vgl. Comey, Dictionary of Solubilities p. 427.
147) Cl. Winkler, Z. anal. Ch. **3**, 265; J. prakt. Ch. [1] **92**, 449.
148) Thompson, Z. anal. Ch. **3**, 375.
149) Gibbs, Z. anal. Ch. **3**, 388.
150) Schönbein, J. prakt. Ch. [1] **93**, 35.

1865.

151) Fleitmann, Lieb. Ann. **134**, 64.
152) Böttger, J. prakt. Chem. [1] **95**, 309.
153) Jörgensen, Danske Vid. Selsk. Skrifter [5] **6**, 454.
154) Gauhe, Z. anal. Ch. **4**, 53.
155) Finkelstein, Lieb. Ann. **133**, 338.
156) v. Hauer, Pogg. Ann. **125**, 635.

1866.

157) Becquerel, Ann. Chim. Phys. [4] **8**, 415.
158) Cl. Winkler, J. prakt. Ch. [1] **97**, 414; Z. anal. Ch. **5**, 425.
159) Fröhde, Arch. Pharm. [2] **127**, 92.
160) Erdmann, J. prakt. Ch. [1] **97**, 385.
160a) Gauhe, Z. anal. Ch. **5**, 73.
160b) Braun, Z. Chem. [2] **2**, 283.

1867.

161) Hiortdahl, C. r. **65**, 75.
162) Delafontaine, Arch. Sc. phys. nat. [2] **30**, 232; J.-Ber. **1867**, 236.
163) Bersch, Ber. Wien. Akad. [2] **56**, 724; J.-Ber. **1867**, 291.
164) Braun, Z. anal. Ch. **6**, 76.
165) Lautsch, J. prakt. Ch. [1] **100**, 65.
166) Rammelsberg, Pogg. Ann. **131**, 359.
167) v. Sommaruga, J. prakt. Ch. [1] **100**, 106; Schneider, Pogg. Ann. **130**, 303.

1868.

168) Topsøe, Danske Vidensk. Selsk. Forh. **1868**, 144; Arch. Sc. phys. nat. [2] **35**, 58 (1869); **45**, 223 (1872).
169) Descamps, C. r. **67**, 330; **87**, 1039 (1878); Ann. Chim. Phys. [5] **15**, 430 (1878); **24**, 178 (1881); Bl. Soc. Chim. [2] **31**, 49 (1879).
170) Skey, Chem. N. **16**, 201, 324; Z. anal. Chem. **7**, 250.
171) Mills, Phil. Mag. [4] **35**, 245; J.-Ber. **1868**, 264.

172) Rammelsberg, Ber. chem. Ges. **1**, 70.
173) v. Hauer, J. prakt. Ch. [1] **103**, 114.
174) Fouqué, Ann. Observat. Paris **9**, 172.
175) Gintl, Ber. Wien. Akad. **57**, 399.
176) Čurda, Ber. Wien. Akad. **58**, 151.
177) Braun, Z. anal. Ch. **7**, 313.
177a) Wiedemann, Pogg. Ann. **135**, 196.

1869.

178) W. Müller, Pogg. Ann. **136**, 51.
179) Fizeau, C. r. **68**, 1125; Pogg. Ann. **138**, 26.
180) Zschiesche, J. prakt. Ch. [1] **107**, 97.
181) Weselsky, Ber. chem. Ges. **2**, 588; Ber. Wien. Akad. **60** (11), 261.
181a) Ditscheiner, Ber. Wien. Akad. **60** (11), 366.

1870.

182) Schönn, Z. anal. Ch. **9**, 209.
183) Baumhauer, Z. anal. Ch. **10**, 217.
184) Leison, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **50**, 240.
185) Topsøe, Selens. Salte; Diss. Kopenhagen 1870.
186) Sadtler, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **49**, 189; J.-Ber. **1870**, 345.
187) Wernicke, Pogg. Ann. **141**, 109.

1871.

188) Blomstrand, J. prakt. Ch. [2] **3**, 221.
189) Bell, Chem. N. **23**, 258, 267; J.-Ber. **1871**, 265.
190) Stein, J. prakt. Ch. [2] **3**, 428.
191) Favre, Valson, C. r. **73**, 1144.
192) F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.
193) Kundt, Pogg. Ann. **144**, 128.

1872.

194) Kundt, Pogg. Ann. **144**, 128.
195) Tichborne, Chem. N. **25**, 133.
196) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 599.
197) Franz, J. prakt. Ch. [2] **5**, 274.
198) Topsøe, Ber. Wien. Akad. (11) **66**, 5; Arch. Sc. phys. nat. [2] **45**, 76; J.-Ber. **1872**, 162.
199) Rammelsberg, Ber. Berl. Akad. **1872**, 409; Ber. chem. Ges. **5**, 495.
200) Rammelsberg, Pogg. Ann. **145**, 158.

1873.

201) Topsøe, Christiansen, Danske Vid. Selsk. Skrifter [5] **9**, 623 (1873); Ann. Chim. Phys. [5] **1**, 41 (1874); Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 499.
202) Topsøe, Arch. Sc. phys. nat. [2] **38**, 297; **45**, 223; J.-Ber. **1870**, 388; **1872**, 51.
203) Holst, Lunds Univ. Årsskr. (II) **10**, VI, 34.
204) Siegen, N. Rep. Pharm. **22**, 307; Ch.Zbl. **1873**, 355.
205) Berglund, Lunds Univ. Årsskr. **1873**; Ber. chem. Ges. **7**, 469 Ref.
206) Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelbd. **1873**, 474; J. prakt. Ch. [2] **9**, 338 (1874).
208) Gerichten, Lieb. Ann. **168**, 214; Ber. chem. Ges. **6**, 162.
209) Clarke, Constants of nature, Part 1 (1. Aufl. Washington 1873, 11. Aufl. 1888).

1874.

210) Hartley, Chem. N. **29**, 161; J. Chem. Soc. [2] **12**, 501; Ber. chem. Ges. **7**, 739.
211) Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. **1874**, 336; Fortschr. Phys. **30**, 566.
212) Favre, Valson, C. r. **79**, 968.
213) Topsøe, Ber. Wien. Akad. **69**, 11, 261; J.-Ber. **1874**, 177.
214) Nilson, Bl. Soc. chim. [2] **21**, 253; **23**, 356; J.-Ber. **1874**, 208.
214a) Hartley, Chem. N. **29**, 148; Proc. R. Soc. London **22**, 241; J.-Ber. **1874**, 96.

1875.

215) Lindbom, Lunds Univ. Årsskr. **12**; Ber. chem. Ges. **8**, 122.
216) Troost, Hautefeuille, C. r. **80**, 788.
217) Santesson, Bl. Soc. chim. [2] **24**, 54.
218) Guthrie, Phil. Mag. [5] **6**, 44.
219) Vogel, Ber. chem. Ges. **8**, 1533.

1876.

221) Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. [5] **8**, 444; J.-Ber. **1876**, 31.
222) Cl. Winkler, Dingl. J. **222**, 175.
223) Knott, McGregor, Smith, Proc. Edinb. Soc. **9**, 421; Fortschr. Phys. 34, 1333 (1878).
224) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **14**, 413; Thermochem. Unters., 3. Bd., S. 294 ff. (1883).
225) Wiedemann, Ueber das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen, Dekanatsschrift Leipzig 1876.
225a) Guyard, Bl. Soc. chim. **25**, 509.

1877.

226) Morrell, Pharm. Zentralh. **17**, 394; Z. anal. Ch. **16**, 251.
227) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **16**, 323.
228) Merrick, Chem. N. **36**, 115.
229) Nilson, J. prakt. Ch. [2] **15**, 275; **16**, 258; **21**, 191 (1880).
230) Clarke, Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **14**, 281; J.-Ber. **1877**, 43.
231) Weisbach, Z. Krist. **1**, 396.
232) Cl. Winkler, J. prakt. Ch. [2] **16**, 89.

1878.

233) Wright, Luff, Chem. N. **38**, 238; J.-Ber. **1878**, 235.
234) Gaiffe, C. r. **87**, 100.
235) Winkler, D.R.P. 4566.
236) Vogel, Ber. chem. Ges. **11**, 913.
237) Étard, C. r. **87**, 602.
238) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **17**, 165.
239) Clarke, Stallo, Ber. chem. Ges. **11**, 1504.
240) Lippmann, Vortmann, Ber. chem. Ges. **11**, 1069 (1878); **12**, 79 (1879).
241) Fronmüller, Ber. chem. Ges. **11**, 91.
242) Donath, Dingl. J. **229**, 542.
242a) Papasogli, Gazz. chim. it. **8**, 452; Ber. **12**, 297; Z. anal. Ch. **18**, 584.

1879.

243) Tattersall, Chem. N. **39**, 66; Z. anal. Ch. **18**, 474.
244) Vogel, Ber. chem. Ges. **12**, 2313.
245) Wolff, Z. anal. Ch. **18**, 38.
245a) Papasogli, Gazz. chim. it. **9**, 511.
246) Moissan, C. r. **88**, 180 (1879); Bl. Soc. chim. [2] **31**, 149 (1879); Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 199 (1880); J.-Ber. **1880**, 305.
247) Fleitmann, Ber. chem. Ges. **12**, 454 (1879); Berg-Hüttenm. Ztg. **39**, 176 (1880); D.R.P. 28460 (1884).
248) Pictet, C. r. **88**, 1315.
249) Schuhmeister, Ber. Wien. Akad. **79** (II) 603.
250) Clarke, Nye, Ber. chem. Ges. **12**, 1398.
251) Dirvell, C. r. **89**, 903.
251a) Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] **18**, 340.
252) Classen, Z. anal. Ch. **18**, 189.
253) Schuler, Ber. Wien. Akad. **79** (II), 302.
254) Cross, J. Chem. Soc. **35**, 795; J.-Ber. **1879**, 179.
255) Bayley, Chem. N. **39**, 81; J.-Ber. **1879**, 266.
255a) Donath, Ber. chem. Ges. **12**, 1868.

1880.

256) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **21**, 46.
257) Russell, Proc. Roy. Soc. **31**, 51.
258) Reichel, Z. anal. Ch. **19**, 468.
259) Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 199; J.-Ber. **1880**, 305.
259a) Thorpe, Watts, J. Chem. Soc. **37**, 112.

1881.

260) Russell, Proc. Roy. Soc. **32**, 258.
261) Marignac, in Rammelsberg, Krystallogr. Chem. 1. Bd., S. 261 (Leipzig 1881).
262) Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 551.
263) Rammelsberg, Krystallogr. Chem. 1. Bd. (Leipzig 1881).
264) Klein, C. r. 93, 492; Bl. Soc. chim. [2] **36**, 205 (1881); Ann. Chim. Phys. [5] **28**, 350 (1883).

265) Schröder, Ber. chem. Ges. **14**, 1612.
266) Haushofer, Z. Kryst. **6**, 120; J.-Ber. **1881**, 699.
267) Leeds, J. Amer. chem. Soc. **3**, 140.
268) Porumbaru, C. r. **93**, 342; Ber. chem. Ges. **14**, 2233.

1882.

269) Vortmann, Ber. chem. Ges. **15**, 1888.
270) Landrin, Ann. Chim. Phys. [5] **25**, 245.
270a) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen (Leipzig), I, 351.

1883.

271) Selve, Rotter, D.R.P. 25798, 32006 (1883); Ber. chem. Ges. **17**, Ref. 219 (1884).
272) Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, 3. Bd., 294.
273) Wagner, Wiedem. Ann. **18**, 259.
274) Ditte, C. r. **96**, 701, 1663; Ann. Chim. Phys. [5] **30**, 248.
275) Wallroth, Oefvers. Kongl. Vet. Akad. Förh. **1883**, Heft 3—4; Bl. Soc. chim. [2] **39**, 316; Ber. chem. Ges. **16**, 3059.
276) Bertrand, Jahresber. Miner. **2**, 161 (Ref.); N. Jb. Min. **1883** II 161.
276a) Nicol, Phil. Mag. [5] **16**, 122.
276b) Claus, Merck, Ber. D. chem. Ges. **16**, 2744.

1884.

277) Raýmann, Preis, Lieb. Ann. **223**, 323.
278) Pigeon, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 404.
279) Berndorfer Metallwarenfabrik, D.R.P. 28989; Ber. chem. Ges. **17**, 511 Ref.
280) Potilitzin, Ber. chem. Ges. **17**, 276.
281) Habermann, Wien. Monatsh. **5**, 432.
282) Tilden, J. Chem. Soc. **45**, 409; J.-Ber. **1884**, 177.
283) Fremery, Dissert. Freiburg 1884; Ber. chem. Ges. **17**, 296.
284) Rammelsberg, Ber. Berl. Akad. **1884**, 857, 879; Wied. Ann. **24**, 311.
285) Jannettaz, Ann. Phys. Beibl. **8**, 219; Bl. Soc. Min. **6**, 2.
285a) Jörgensen, J. prakt. Ch. [2] **30**, 31.

1885.

286) Knoblauch, Wied. Ann. **24**, 258.
287) Ilinsky, Knorre, Ber. chem. Ges. **18**, 699.
288) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
289) Jochum, Diss. Berlin 1885; Ch. Zbl. **1885**, 642.
290) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26**, 409.
291) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
292) Tammann, Wied. Ann. **24**, 523 (1885); Mém. Acad. Pétersbourg [7] **35** (1887).
293) Groshans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 236; J.-Ber. **1885**, 51.
294) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **31**, 163.
295) Gorgeu, C. r. **100**, 175.

1886.

296) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **39**, 503.
297) Pionchon, C. r. **103**, 1122 (1886); Ann. Chim. Phys. [6] **11**, 33 (1887).
298) Wagner, Ber. chem. Ges. **19**, 896.
299) Christensen, J. prakt. Ch. [2] **34**, 41.
300) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **27**, 623; **28**, 684.
301) Zimmermann, Lieb. Ann. **232**, 324.
302) Athanasesco, C. r. **103**, 271.
303) Aston, Pickering, J. Chem. Soc. **49**, 123; Chem. N. **52**, 315.
304) Grandeau, Ann. Chim. Phys. [6] **8**, 193; J.-Ber. **1886**, 357.
305) André, C. r. **102**, 115.
306) Rosenbladt, Ber. chem. Ges. **19**, 2531.
307) Kehrmann, Ber. chem. Ges. **19**, 3101.
308) Coloriano, C. r. **103**, 273; Bl. Soc. chim. [2] **45**, 241, 709; J.-Ber. **1886**, 364.

1887.

309) Batelli, Tait, Proc. Edinb. Soc. **15**, 127.
310) L. Meyer, Binnecker, Ber. chem. Ges. **20**, 3058.
311) Quantin, C. r. **104**, 223.
312) Tammann, Mém. Acad. Pétersbourg [7] **35**, Nr. 9.
313) McCulloch, Chem. News **56**, 27.
313a) Wiedemann, Wied. Ann. **32**, 459.

1888.

314) Norton, Windisch, Amer. Chem. J. **10**, 222.
315) Engel, Ann. Chim. Phys. [6] **13**, 370.
316) Sabatier, C. r. **107**, 42.
317) Röhrig, J. prakt. Ch. [2] **37**, 217.
318) Klüss, Lieb. Ann. **246**, 179.
319) Drawe, Ber. chem. Ges. **21**, 3401; Diss. Rostock 1888.
320) Ouvrard, C. r. **106**, 1729 (1888); Ann. Chim. Phys. [6] **16**, 325 (1889).
321) Vortmann, Ber. chem. Ges. **21**, 1103.
322) Mallard, C. r. **105**, 1260.
323) W. Lang, Ber. chem. Ges. **21**, 1578.
324) Smolka, Friedreich, Wien. Monatsh. **9**, 240.
325) Fischer, Diss. Berlin 1888.
325a) Hampe, Ch. Ztg. **12**, 172.

1889.

326) J. A. Müller, Ann. Chim. Phys. [6] **17**, 93; J.-Ber. **1889**, 619.
327) Petersen, Z. phys. Ch. **4**, 384.
328) Petersen, J. prakt. Ch. [2] **40**, 44.
329) Vogel, Prakt. Spektralanalyse, 2. Aufl., 1. Teil, S. 263 (Berlin 1889).
330) Sabatier, Bl. Soc. chim. [3] **1**, 88; J.-Ber. **1889**, 336.
331) Engel, Ann. chim. Phys. [6] **17**, 338.
332) de Schulten, C. r. **109**, 266.
333) Fock, Klüss, Ber. chem. Ges. **22**, 3310.
334) Vortmann, Padberg, Ber. chem. Ges. **22**, 2637.
335) Wyrouboff, Bl. Soc. Franc. Minér. **12**, 366; J.-Ber. **1889**, 458.
336) Morrison, Proc. Nov. Scot. **7**, 481.
337) Boutzoureano, Ann. Chim. Phys. [6] **18**, 289; J.-Ber. **1889**, 392.
338) Brand, Z. anal. Ch. **28**, 581.
339) Ebel, Ber. chem. Ges. **22**, 3043 (1889); Diss. Berlin 1890.
340) Bourgeois, C. r. **108**, 1177.
341) Schröder, Diss. Berlin 1889.
342) Carnot, C. r. **108**, 610.
343) Rousseau, C. r. **109**, 64.
343a) Cl. Winkler, Ber. chem. Ges. **22**, 891.
343b) Erb, N. Jb. Min. Beilagebd. **6**, 121 (1889); Z. Kryst. **19**, 284 (1891).

1890.

344) Du Bois, Rubens, Wied. Ann. **41**, 507; Ber. Berl. Akad. **1890**, 955.
345) Knott, Proc. Edinb. Soc. **18**, 310.
346) Uhl, Ber. chem. Ges. **23**, 2151.
347) Piccini, Giorgis, Atti Linc. Rend. [4] **6**, II, 130 (1890); Gazz. chim. it. **22**, I, 55 (1892); Z. anorg. Ch. **1**, 51.
348) Boehlendorff, Diss. Erlangen 1890 (nach Kayser, Hdb. Spektr. III, 409).
349) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [6] **19**, 547.
350) Wagner, Z. phys. Chem. **5**, 31.
351) Trötsch, Wied. Ann. **41**, 259.
353) Ditte, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 145.
354) Plessner, Ann. Chim. Phys. [2] **39**, 336; Wied. Ann. **39**, 337.
355) Lefèvre, C. r. **110**, 405.
356) Friedheim, Schmitz-Dumont, Ber. chem. Ges. **23**, 2600.
357) Borsbach, Ber. chem. Ges. **23**, 431.
358) Kistiakowsky, Z. phys. Ch. **6**, 97.
359) Reis, Wiggert, Z. angew. Ch. **1890**, 695.
360) Fowler, Grant, J. Chem. Soc. **57**, 277.
361) Dufet, Bl. Soc. franc. Minéral. **11**, 215 (1888); Z. Krist. **18**, 445 (1890); J.-Ber. **1890**, 588.
362) Boisbaudran, Bl. Soc. franc. Minéral. **12**, 215 (1889); J.-Ber. **1890**, 589.

1891.

363) Isaachsen, Z. phys. Ch. **8**, 145.
364) Étard, C. r. **113**, 699; Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 537 (1894).
365) Behrens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 57.
366) Drude, Wied. Ann. **42**, 186.
367) Weeren, Ber. chem. Ges. **24**, 1785.

368) Neumann, Streintz, Wien. Monatsh. **12**, 642.
369) Potilitzin, Bl. Soc. chim. [3] **6**, 264.
370) Wyrouboff, Bl. Soc. chim. [3] **5**, 460; **6**, 3,; J.-Ber. **1891**, 172.
371) Charpy, C. r. **113**, 794.
372) Le Chatelier, Bl. Soc. chim. [3] **6**, 3, 84, 209.
373) Engel, Bl. Soc. chim [3] **6**, 239; J.-Ber. **1891**, 521.
374) Chassevant, Bl. Soc. chim. [3] **6**, 3 (1891); C. r. **115**, 113 (1892); Ann. Chim. Phys. [6] **30**, 26.
375) Perrot, Arch. Sc. phys. nat. [3] **25**, 669; J.-Ber. **1891**, 481.
376) Lossen, Voss, Lieb. Ann. **266**, 33.
377) Denigès, C. r. **112**, 802.
378) Krauß, Z. anal. Ch. **30**, 227.
379) Vortmann, Ber. chem. Ges. **24**, 2744.
380) Marshall, J. Chem. Soc. **59**, 760; J.-Ber. **1891**, 530.
381) Kehrmann, Pickersgill, Ber. chem. Ges. **24**, 2324.
381a) Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 381.
381b) Adie, J. Chem. Soc. **59**, 359.

1892.

382) Knott, Wied. Ann. Beibl. **16**, 378; J.-Ber. **1892**, 431.
383) Sabatier, Senderens, C. r. **114**, 1429 (1892); **115**, 236 (1892); **120**, 618 (1895); Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 348 (1896).
384) Montemartini, Gazz. chim. it. **22**, I, 250.
385) Poulenc, C. r. **114**, 746, 1426 (1892); Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 5 (1894).
386) Krug, McElroy, J. anal. appl. Chem. **6**, 184; Chem. N. **65**, 255; Z. anal. Ch. **32**, 69; Ber. chem. Ges. **25**, 623 Ref.
387) Lussana, Bazzolo, Atti Ist. Venet. [7] **4**, 785 (1892); N. Cim. [3] **35**, 31 (1893).
388) Lachaud, Lepierre, C. r. **115**, 115; Bl. Soc. chim. [3] **7**, 600.
389) Moissan, C. r. **115**, 1034.
390) Schützenberger, C. r. **114**, 1149.
391) Bourgeois, Bl. Soc. Franç. Minér. **15**, 194 (1892); Ch. Zbl. **1893**, I, 226.
392) Klobb, C. r. **114**, 836.
393) Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **11**, 112, Z. phys. Ch. **10**, 782.
394) Baubigny, Péchard, C. r. **115**, 171.
395) Tammann, J. prakt. Ch. [2] **45**, 417.
396) Bidtel, D.R.P. 66065 (1892); Ber. chem. Ges. **26**, 208 Ref. (1893).
397) Walden, Z. phys. Ch. **10**, 699.

1893.

398) Herrenschmidt, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1893**, 461.
399) Ball, Chem. N. **68**, 184 (1893); Z. anal. Ch. **34**, 449 (1895).
400) Brunck, Ber. chem. Ges. **26**, 1790 (1893); Z. anorg. Ch. **10**, 222 (1895).
401) Moore, Chem. N. **68**, 295.
402) Helmolt, Z. anorg. Ch. **3**, 115.
403) Donath, Wien. Monatsh. **14**, 93.
404) Moissan, Bl. Soc. chim. [3] **9**, 955.
405) Seubert, Elten, Z. anorg. Ch. **4**, 44.
406) Charpy, Ann. Chim. Phys. [6] **29**, 5; Thèse 1892.
407) Tutton, Z. Kryst. **21**, 491.
408) Perrot, Arch. Sc. phys. nat. [3] **29**, 128.
409) Borel, C. r. **116**, 1509.
410) Woulf, C. r. **116**, 1400.
411) Bogdan, Bl. Soc. chim. [3] **9**, 584; J.-Ber. **1893**, 495.
412) Schjerning, J. prakt. Ch. [2] **47**, 80.
413) Kehrmann, Pickersgill, Z. anorg. Ch. **4**, 133.
414) A. u. L. Lumière, C. r. **116**, 1361.

1894.

416) Campbell, Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **48**, 418 (1894); Z. anorg. Ch. **8**, 126 (1895).
417) Sörensen, Z. anorg. Ch. **5**, 354.
418) Toepler, Wied. Ann. **53**, 343.
419) Noll, Wied. Ann. **53**, 874.
420) Emich, Wien. Monatsh. **15**, 375.
421) Antal, Pharm. Ztg. Rußland **33**, 518; Ch. Zbl. **1894**, II, 620.
422) Laszczynski, Ber. D. chem. Ges. **27**, 2285.

423) Retgers, Z. phys. Ch. **15**, 529.
424) Bansa, Z. anorg. Ch. **6**, 128, 143.
425) Reichard, Ber. chem. Ges. **27**, 1019.
426) Rousseau, Allaire, C. r. **118**, 1255; **119**, 71.
427) Curtius, Schrader, J. prakt. Ch. [2] **50**, 311.
428) Feldt, Ber. chem. Ges. **27**, 401.
429) Reitzenstein, Lieb. Ann. **282**, 267.
430) Erdmann, Arch. Pharm. **232**, 22.
431) Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 147.
432) Read, J. chem. Soc. **65**, 313.
432a) Schwarz, Diss. Göttingen 1894; Z. Kryst. **25**, 614 (1896).
432b) Bredig, Z. phys. Ch. **13**, 238.

1895.

433) Straus, Z. anorg. Ch. **9**, 17.
434) Cl. Winkler, Z. anorg. Ch. **8**, 1.
435) Hodgkinson, Bellaris, Chem. N. **71**, 73, 280; J.-Ber. **1895**, 552.
436) Smith, J. Soc. chem. Ind. **14**, 629; J.-Ber. **1895**, 558.
437) Cl. Winkler, Z. anorg. Ch. **8**, 291.
438) Haselhoff, Landw. Jahrbuch **24**, 959; J.-Ber. **1895**, 823.
439) Sieber, Chem.Ztg. **19**, 1963.
440) Étard, C. r. **120**, 1057.
441) Stortenbeker, Z. phys. Ch. **16**, 250.
442) Franke, Z. phys. Ch. **16**, 463.
443) Moissan, Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 136.
444) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 213.
445) Bogdan, Pharm. Post **28**, 77; J.-Ber. **1895**, 897.
446) Schwarz, Z. anorg. Ch. **9**, 249.
447) Stavenhagen, J. prakt. Ch. [2] **51**, 1.
448) Carnot, Ann. Min. [9] **7**, 624, 631; J.-Ber. **1895**, 826, 827.
449) Brunck, Z. anorg. Ch. **10**, 222.
449a) Traube, Z. anorg. Ch. **8**, 12.

1896.

450) Varet, C. r. **123**, 421, 497.
451) Waterman, Fortschr. Phys. **1896**, 333.
452) Hempel, Thiele, Z. anorg. Ch. **11**, 73.
453) Moissan, Moureau, C. r. **122**, 1240.
454) Salvadori, Gazz. chim. it. **26**, I, 237.
455) Larsson, Z. anorg. Ch. **12**, 188.
456) Storch, Z. phys. Ch. **19**, 13.
457) Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21**, 53.
458) Tutton, J. chem. Soc. **69**, I, 344; Z. Kryst. **27**, 113.
459) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 416.
460) Stange, Z. anorg. Ch. **12**, 444.
461) Reitzenstein, Z. anorg. Ch. **11**, 254.
462) Jackson, Comey, Ber. chem. Ges. **29**, 1020 (1896); Amer. chem. J. **19**, 271 (1897).
463) Dufau, C. r. **123**, 239 (1896); Ann. Chim. Phys. [7] **12**, 257 (1897).
464) Durrant, Proc. chem. Soc. **12**, 244; Chem. N. **73**, 228 (1896); **75**, 43 (1897).
465) Nâg, Z. anorg. Ch. **13**, 16.
466) Sörensen, Z. anorg. Ch. **11**, 1.

1897.

467) A. Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 1.
468) Mosnier, Ann. Chim. Phys. [7] **12**, 374.
469) Curzio, Bull. Accad. Gioenia, Catania **1897**, Heft 49, S. 16.
470) J. W. Richards, Chem. N. **75**, 278; J. Franklin Inst. **1897**, Mai.
471) Marshall, J. Soc. chem. Ind. **16**, 396.
472) Bödtker, Z. phys. Ch. **22**, 505.
473) Jäger, Meyer, Ber. Wien. Akad., Abt. IIa, **106**, 623; Wied. Ann. **63**, 83.
474) Ehlers, Jahrb. Min., Blgbd. **11**, 259.
475) Goguel, Ann. Phys. Beibl. **21**, 198; J.-Ber. **1897**, 634.
476) Moitessier, C. r. **125**, 183.
477) Moitessier, C. r. **125**, 611, 714.
478) Ville, Moitessier, C. r. **124**, 1242.

479) Reitzenstein, Z. anorg. Ch. **15**, 192.
480) Fleurent, C. r. **125**, 537.
481) Reichard, Ber. chem. Ges. **30**, 1913.
482) Mac Connell, Hanes, J. chem. Soc. **71**, 584; Proc. chem. Soc. **96/98**, Nr. 176, 62.
483) Bauer, Diss. Gießen 1897.
483a) Berthelot, Thermochimie, Paris 1897.
483b) Pincussohn, Z. anorg. Ch. **14**, 390.

1898.

484) Richards, Baxter, Z. anorg. Ch. **16**, 362; Proc. Amer. Acad. **33**, 113.
485) Bolschakoff, J. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 386; Ch. Zbl. **1898**, II, 660.
486) Peters, Z. phys. Ch. **26**, 217.
487) Rosenheim, Koppel, Z. anorg. Ch. **17**, 35; Koppel, Diss. Berlin 1898.
488) Goldschmidt, Lieb. Ann. **301**, 19 (1898); Z. Elektroch. **4**, 494 (1898); **6**, 53 (1900); **14**, 558 (1908); D.R.P. 96317 (1898).
489) Job, C. r. **127**, 100.
490) Bein, Z. phys. Ch. **27**, 1.
491) Castoro, Gazz. chim. it. **28**, II, 317.
492) Reitzenstein, Z. anorg. Ch. **18**, 253.
493) Kurnakow, Z. anorg. Ch. **17**, 207.
494) Curtius, Rissom, J. prakt. Ch. [2] **58**, 300.
495) Dutoit, Friderich, Bl. Soc. chim. [3] **19**, 326.
496) Reichard, Ber. chem. Ges. **31**, 2163.
497) Chrétien, C. r. **123**, 178; Ann. Chim. Phys. [7], **15**, 358.
498) Reynolds, Chem. N. **77**, 126; J. chem. Soc. **73**, 262.
499) Calame, Z. phys. Ch. **27**, 401.
499a) Allaire, C. r. **127**, 555.
500) Tombeck, C. r. **126**, 967 (1898); Ann. Chim. Phys. [7] **21**, 383 (1900).
501) Blau, Wien. Monatsh. **19**, 647.
502) Harris, J. Amer. chem. Soc. **20**, 173.
503) Coehn, Salomon, Z. Elektroch. **4**, 501.
504) Howe, O'Neal, J. Amer. chem. Soc. **20**, 759.
505) Job, C. r. **127**, 59, 100 [1898]; Ann. Chim. Phys. [7] **20**, 205 [1900).
505a) Reynolds, Journ. chem. Soc. **73**, 702.

1899.

506) Jörgensen, Sörensen, Z. anorg. Ch. **19**, 78.
507) Tutton, Proc. Roy. Soc. London **65**, 161, 306.
508) Baxter, Amer. chem. J. **22**, 351.
509) Bredig, Müller v. Berneck, Z. phys. Ch. **31**, 258.
510) Du Bois, Liebknecht, Ber. chem. Ges. **32**, 3346.
511) Wrewsky, J. Russ. phys. chem. Ges. **31**, 164.
512) Funk, Z. anorg. Ch. **20**, 393; Ber. chem. Ges. **32**, 96 (1899); Wiss. Abhandl. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 441 (1900).
513) Senderens, Bl. Soc. chim. [3] **21**, 47.
514) Ley, Z. phys. Ch. **30**, 242; Ber. D. chem. Ges. **32**, 354.
515) Traube, Z. Krist. **31**, 160.
516) Werner, Spruck, Z. anorg. Ch. **21**, 201.
517) Meyer, Best, Z. anorg. Ch. **22**, 169.
518) Soenderop, Diss. Berlin 1899.
519) Urbain, Debierne, C. r. **129**, 302.
520) Richards, Baxter, Z. anorg. Ch. **21**, 250; Proc. Amer. Acad. **34**, 351.
520a) Vanino, Pharm. Zentralhalle **40**, 637.
520b) Pouget, C. r. **129**, 104; Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 554.

1900.

521) Liebknecht, Wills, Ann. Phys. [4] **1**, 178; Ber. chem. Ges. **33**, 444.
522) Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 209.
523) Manchot, Herzog, a) Ber. chem. Ges. 33, 1742; b) Z. anorg. Chem. **27**, 397 (1901).
524) Grassini, L'Orosi **23**, 224, 297; Ch. Zbl. **1900** II, 821, 1293.
525) Walden, Z. anorg. Ch. **23**, 373.
526) Rosenheim, Cohn, Ber. chem. Ges. **33**, 1111.
527) Tilden, Proc. Roy. Soc. **66**, 244.
528) Richards, Baxter, Z. anorg. Ch. **22**, 221.
529) Weinland, Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266.

530) Teudt, Diss. Erlangen 1900; Erl. Ber. **31**, 131.
531) Dakin, Z. anal. Ch. **39**, 784.
532) Tower, J. Amer. chem. Soc. **22**, 501.
533) Ouvrard, C. r. **130**, 335.
534) Ducru, C. r. **131**, 675; Ann. Chim. Phys. [7] **22**, 160.
535) Ducru, Bl. Soc. chim. [3] **23**, 904 (1900); **25**, 235 (1901).
536) Miller, Mathews, J. Amer. chem. Soc. **22**, 62.
537) Mawrow, Z. anorg. Ch. **24**, 263; **25**, 196.
538) Moore, Chem. N. **82**, 73.
539) Biilmann, Z. anal. Ch. **39**, 284.
540) Adie, Wood, J. chem. Soc. London **77**, 1076.
540a) Gach, Wien. Monatsh. **21**, 98.
540b) Mallet, Proc. Chem. Soc. **15**, 227.

1901.

541) Dobrosserdow, J. Russ. phys. chem. Ges. **33**, 303; Ch. Zbl. **1901** II, 332.
542) Rosenheim, Cohn, Z. anorg. Ch. **27**, 280.
543) Sachs, Z. Kryst. **34**, 162.
544) Ditz, Chem. Ztg. **25**, 109.
545) Treadwell, Vogt, Z. anorg. Ch. **26**, 108.
546) Rosenheim, Huldschinsky, Ber. chem. Ges. **34**, 2050.
547) R. Cohn, Diss. Berlin 1901.
548) Nagaoka, Honda, J. Coll. Univ. Tokyo **16**, Art. 8; Phil. Mag. [6] 4, 45 (1902).
549) Reichardt, Ann. Phys. [4] **6**, 832.
550) Beilby, Henderson, J. chem. Soc. **79**, 1245.
551) Boudouard, Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 5.
552) Hardt, Diss. Erlangen 1901.
553) Bromer, Ber. Wien. Akad. **110** (IIa), 929.
554) Mailhe, C. r. **132**, 1273; Bl. Soc. chim. [3] **25**, 786; Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 362 (1902).
555) Donath, Z. anal. Ch. **40**, 137.
556) Meusser, Ber. chem. Ges. **34**, 2432.
557) Kahlenberg, J. phys. Chem. **5**, 339.
558) Recoura, C. r. **132**, 1414.
559) Jacoby, Diss. Berlin 1901; R. J. Meyer, Jacoby, Z. anorg. Ch. **27**, 387.
560) Ducru, Ann. Chim. Phys. [7] **22**, 160.
561) Baeyer, Villiger, Ber. chem. Ges. **34**, 2679.
562) Hüttner, Z. anorg. Ch. **27**, 81.
563) Locke, Amer. chem. J. **26**, 166.
564) Norton jr., Z. anorg. Ch. **28**, 223.
564a) J. Meyer, Ber. chem. Ges. **34**, 3606.

1902.

565) Walden, Z. anorg. Ch. **29**, 371.
566) Mailhe, C. r. **133**, 226; **134**, 42, 233; Bl. Soc. chim. (3) **27**, 167; Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 362.
567) Honda, Shimizu, Kusakabe, Phil. Mag. [6] **4**, 459; Phys. Z. **3**, 380.
568) Moissan, C. r. **134**, 136.
569) Donnan, Bassett, J. chem. Soc. **81**, 939.
570) Bourion, C. r. **134**, 555.
571) W. Biltz, J. Meyer, Z. phys. Ch. **40**, 185.
572) Weinland, Schlegelmilch, Z. anorg. Ch. **30**, 134.
573) Meusser, Ber. chem. Ges. **35**, 1414.
574) Mallet, J. chem. Soc. **81**, 1546; Proc. chem. Soc. **18**, 198.
575) Locke, Amer. chem. J. **27**, 455.
576) Reichard, Z. anal. Ch. **42**, 10; Chem.Ztg. **26**, 1141.
577) Kahlbaum, Roth, Siedler, Z. anorg. Ch. **29**, 177.
578) Tower, J. Amer. chem. Soc. **24**, 1012.
579) Reitzenstein, Z. anorg. Ch. **32**, 298.
580) Th. Fischer, Benzian, Chem. Ztg. **26**, 49.
581) Baeyer, Villiger, Ber. chem. Ges. **35**, 1201.
582) Th. Fischer, Cuntze, Chem. Ztg. **26**, 872.
583) Taylor, Chem. N. **85**, 269 (1902); **88**, 184 (1903).
584) Coehn, Gläser, Z. anorg. Ch. **33**, 9.

585) Reynolds, Diss. Göttingen 1902.
586) Copaux, C. r. **134**, 1214.
586a) Rosenheim, Huldschinsky, Z. anorg. Chem. **32**, 84.

1903.

587) Shinn, Wells, Amer. chem. J. **29**, 474.
588) Glaser, Z. anorg. Ch. **36**, 1.
589) Langbein, Handb. d. elektrolytischen Metallniederschläge, 2. Aufl., S. 299 (1903).
590) Schmitz, Proc. Roy. Soc. **72**, 177.
591) Tilden, Proc. Roy. Soc. **71**, 220; Phil. Trans. [A] **201**, 37; **203**, 139.
592) Minor, Ann. Phys. [4] **10**, 581; Diss. Göttingen 1903.
593) White, J. Soc. chem. Ind. **22**, 132.
594) Sabatier, Senderens, Bl. Soc. chim. [3] **29**, 294.
595) Schenck, Zimmermann, Ber. chem. Ges. **36**, 1231, 3663.
596) Smits, Wolff, Z. phys. Ch. **45**, 199.
597) Vaillant, Ann, Chim. Phys. [7] **28**, 213.
598) Hartley, J. chem. Soc. London **83**, 401; Proc. chem. Soc. **19**, 49; Chem. N. **87**, 115; Trans. Roy. Soc. Dublin [2] **7**, 253 (1900).
599) Engelskirchen, Diss. T. H. Berlin 1903.
600) Salinger, Z. anorg. Ch. **33**, 322.
601) Urbain, Lacombe, C. r. **135**, 568.
602) de Schulten, Bl. Soc. Minér. **26**, 87.
603) Sand, Ber. chem. Ges. **36**, 1436.
604) Stevanović, Z. Kryst. **37**, 264.
605) Mai, Silberberg, Chem. Ztg. **27**, 13.
606) Copaux, C. r. **136**, 373.
606a) Beckenkamp, Z. Kryst. **37**, 619.
606b) Montemartini, Mattucci, Gazz. chim. ital. **33**, II, 189.

1904.

607) Grossmann, Ber. chem. Ges. **37**, 1253.
608) Santi, Boll. Chim. Farm. **43**, 673.
609) Weiss, Aichel, Lieb. Ann. **337**, 370.
609a) Brochet, Petit, Ann. Chim. Phys. [8] **3**, 433.
609b) Rosenheim, Davidsohn, Z. anorg. Ch. **41**, 231.
610) Honda, Shimizu, J. Sci. Coll. Univ. Tokyo **20**, Art. 6; Phys. Z. **5**, 816; Phil. Mag. [6] **10**, 548 (1905).
611) Vgl. u. a. Guertler, Tammann, Z. anorg. Ch. **42**, 353; Lewkonja, Z. anorg. Ch. **59**, 293 (1908), sowie [629, 865]).
612) Harrison, Phil. Mag. [6] **7**, 626.
613) Fukutome, Bull. Coll. Agric. Tokyo **6**, 157; Ch. Zbl. **1904**, II, 247.
614) Nakamura, Bull. Coll. Agric. Tokyo **6**, 147; Ch. Zbl. **1904**, II, 247.
615) Bock, Arch. exp. Pathol. **52**, 1, 30; Ch. Zbl. **1904**, II, 1515, 1517.
616) Abegg, Labendzinski, Z. Elektroch. **10**, 77.
617) Rudorf, Lichtabsorption in Lösungen usw., S. 71 ff., in Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 9.
618) Naumann, Ber. chem. Ges. **37**, 4328, 4609.
619) Benedict, J. Amer. chem. Soc. **26**, 695.
620) Curtius, Schrader, J. prakt. Ch. [2] **50**, 327.
621) Jones, Getman, Am. chem. J. **31**, 323; Z. phys. Ch. **49**, 385.
622) Guertler, Z. anorg. Ch. **40**, 225.
623) Biltz, Clinch, Z. anorg. Ch. **40**, 218.
624) Hayek, Z. anorg. Ch. **39**, 240.
625) Orloff, J. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1247; Ch. Zbl. **1904** I 1130.
625a) de Coninck, Bl. Acad. Belg. **1904**, 803, 832; **1905**, 51.
625b) Bruni, Manuelli, Z. Elektroch. **10**, 601.
625c) Bidwell, Proc. R. Soc. **73**, 413; Int. Cr. T. VI, 226.

1905.

626) Grossmann, Hünseler, Z. anorg. Ch. **46**, 361.
627) Orlow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1269.
628) Copaux, C. r. **140**, 657; Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 508.
629) Guertler, Tammann, Z. anorg. Ch. **45**, 205.
630) Matignon, Desplantes, C. r. **140**, 853.
631) Tubandt, Z. anorg. Ch. **45**, 368.

632) Zimmermann, Stahl u. Eisen **25**, 758.
633) Sabatier, Senderens, Ann. Chim. Phys. [8] 4, 319.
634) Durrant, J. chem. Soc. **87**, 1781; Proc. chem. Soc. **21**, 251.
635) Lewis, Z. phys. Ch. **52**, 224.
636) Jones, Bassett, Amer. chem. J. **33**, 534; **34**, 290; Z. phys. Ch. **52**, 231.
637) Donnan, Z. phys. Ch. **53**, 317.
638) Vaillant, C. r. **140**, 1632.
639) Böhm, Z. anorg. Ch. **43**, 326.
640) de Coninck, Bl. Acad. Belg. **1905**, 51, 359.
641) Jones, West, Amer. chem. J. **34**, 357.
642) Meigen, Ber. naturf. Ges. Freiburg **15**, 55; Ch. Zbl. **1905**, I, 1363.
643) Koppel, Wetzel, Z. phys. Ch. **52**, 385.
644) Meslin, C. r. **140**, 782.
645) Barbieri, Calzolari, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **14**, I, 464.
646) Barbieri, Rend. Soc. Chim. Roma 3, 68.

1906.

647) Walden, Z. phys. Ch. **54**, 129.
648) Beckmann, Gabel, Z. anorg. Ch. **51**, 236.
649) Steiner, Diss. Gießen 1906.
650) Grossmann, Schück, Z. anorg. Ch. **50**, 21.
651) van Dyke, Cruser, Miller, J. Amer. chem. Soc. **28**, 1132.
652) Rosenheim, Meyer, Z. anorg. Ch. **49**, 28.
653) Rosenheim, Meyer, Z. anorg. Ch. **49**, 13.
654) Jamieson, Z. Kryst. **41**, 158.
655) Moore, Z. phys. Ch. **55**, 641.
656) Lewis, Z. phys. Ch. **56**, 223.
657) Goßner, Z. Kryst. **42**, 475 (1906); Ber. chem. Ges. **40**, 2373 (1907).
658) Baxter, Coffin, Z. anorg. Ch. **51**, 172.
659) Groth, Chem. Krist. I, 248.
660) Groth, Chem. Krist. I, 456.
661) Groth, Chem. Krist. I, 562.
662) Biron, J. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 994, 1036 ; Chem. Zbl. **1906**, I, 736.
663) Auger, C. r. **142**, 1272.
664) Franzen, v. Mayer, Ber. chem. Ges. **39**, 3377.
664a) Pfeiffer, Haimann, Lieb. Ann. **346**, 28.
665) Wagener, Tollens, Ber. chem. Ges. **39**, 410.
666) Pickard, Kenyon, Proc. chem. Soc. **22**, 42.
667) Moody, Z. anorg. Ch. **51**, 121.
668) K. A. Hofmann, Hiendlmaier, Ber. chem. Ges. **39**, 3184.
669) Jannasch, Gottschalk, J. prakt. Ch. [2] **73**, 503.
670) Wegscheider, Z. anorg. Ch. **49**, 441.
671) Râу, J. chem. Soc. London, **89**, 551.
672) Benedict, J. Am. chem. Soc. **28**, 171.
673) Copaux, Bl. Soc. Min. **29**, 75.
674) F. Neumann, Wochenschr. Brauerei **23**, 85, 98.
674a) Mügge, N. Jb. Min. **1906**, I, 91; Z. Krist. **45**, 637 (1908).
674b) Jones, Z. physik. Chem. **55**, 417.

1907.

675) Bourion, C. r. **145**, 243.
676) Duboin, C. r. **145**, 713 (1907); Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 280 (1909).
677) Moissan, Lieb. Ann. **351**, 510.
678) Coblentz, Bull. Bur. Standards **2**, 472.
679) Guye, Zébrikow, C. r. **145**, 169; Arch. Sc. phys. nat. [4] **24**, 549; Phys. Z. **8**, 703.
680) Sieverts, Z. phys. Ch. **60**, 129.
681) Raschig, Verhandl. Ges. d. Deutschen Naturf. Aerzte, 2. Teil, 1. Hälfte, S. 120; Chem. Ztg. **31**, 926.
682) Mayer, Altmayer, Ber. chem. Ges. **40**, 2134 (1907); J. Gasbel. **52**, 238 (1909).
683) Sabatier, Senderens, Bl. Soc. chim. France [4] **1**, 107; Chem. Ztg. **31**, 175.
684) Fokin, J. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 307 (1907); **40**, 276 (1908).
685) Benrath, Z. anorg. Ch. **54**, 328.
686) Jones, Uhler, Carnegie Inst. Nr. 60, 66; Am. chem. J. **32**, 526; **37**, 126, 207, 244; Z. phys. Ch. **74**, 325 (1910).

687) A. Job, C. r. **144**, 1044.
688) Jones, Bingham, McMaster, Z. phys. Ch. **57**, 257; Am. chem. J. **36**, 325.
689) K. A. Hofmann, Bugge, Ber. chem. Ges. **40**, 3761.
690) Jones und Mitarbeiter, Carnegie Inst. 1907.
691) Jones, Pearce, Am. chem. J. **38**, 683.
692) Lord, Journ. phys. Chem. **11**, 173.
693) Gossner, Ber. chem. Ges. **40**, 2373; Z. Krist. **43**, 136.
694) Krafft, Ber. chem. Ges. **40**, 4770.
695) Denham, J. chem. Soc. London **93**, 41; Proc. chem. Soc. **23**, 260.
696) Hüfner, Z. phys. Ch. **59**, 416.
697) Pickering, J. chem. Soc. **91**, 1981; Proc. chem. Soc. **23**, 261.
698) A. Werner, Ber. chem. Ges. **40**, 4441.
699) Wood, Jones, Proc. Cambridge. Phil. Soc. **14**, 171; cit. nach Pickering [941]).
700) Tschugaeff, J. prakt. Ch. [2] **75**, 160.
701) Parravano, Pasta, Gazz. chim. it. **37**, II, 252.
702) Briggs, Z. anorg. Ch. **56**, 246.
703) Bellucci, Dominici, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **16**, I, 315; Gazz. chim. it. **37**, I, 581.
704) K. A. Hofmann, Burger, Ber. chem. Ges. **40**, 3298.
705) Drushel, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **24**, 433 (1907); **26**, 329, 555 (1908); Z. anorg. Ch. **56**, 223 (1908).

1908.

706) Peters, Ber. chem. Ges. **41**, 3175.
707) Grossmann, Z. anorg. Ch. **58**, 265.
708) Sahmen, Z. anorg. Ch. **57**, 1.
709) Gwyer, Z. anorg. Ch. **57**, 142.
710) Žemcžužny, Belynsky, Z. anorg. Ch. **59**, 364 (1908); J. Russ. chem. Ges. **41**, 862 (1909).
711) Skinner, Tool, Phil. Mag. [6] **16**, 833.
712) Pécheux, C. r. **147**, 532.
713) Ducelliez, C. r. **147**, 424.
714) Ducelliez, C. r. **147**, 1048.
715) Levi, Migliorini, Ercolini, Gazz. chim. it. **38**, I, 583.
716) Großmann, Chem. Ztg. **32**, 1223.
717) Paeßler, Arnoldi, Collegium **1908**, 358.
718) Meister, Färber-Ztg. **14**, 153.
719) Benrath, Z. anorg. Ch. **58**, 257.
720) Denham, Z. phys. Ch. **65**, 641.
721) Morgan, Stevenson, Z. phys. Ch. **63**, 151.
722) Pascal, C. r. **147**, 242; Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 532.
723) Denham, Z. anorg. Ch. **57**, 378.
724) Jentzsch, Ann. Phys. [4] **27**, 129.
725) Foote, Smith, J. Am. chem. Soc. **30**, 1344.
726) Jones, Jacobson, Amer. chem. J. **40**, 355.
727) Usher, Z. phys. Ch. **62**, 622.
728) Gaubert, in Groth, Chem. Krist. 2. Bd. Leipzig 1908.
729) Franzen, v. Mayer, Z. anorg. Ch. **60**, 247.
730) Pfeiffer, Tilgner, Z. anorg. Ch. **58**, 433.
731) Jahn, Z. anorg. Ch. **60**, 292.
732) K. A. Hofmann, Buchner, Ber. chem. Ges. **41**, 3084.
733) Cunningham, Perkin, Proc. chem. Soc. **24**, 212.
733a) Goßner, Z. Krist. **44**, 417.
733b) Grün, Bockisch, Ber. chem. Ges. **41**, 3465.

1909.

734) Naumann, Rill, Ber. chem. Ges. **42**, 3789.
735) Schroeder, Steiner, J. prakt. Ch. [2] **79**, 49.
736) Cambi, Gazz. chim. it. **39**, I, 361.
737) Alvarez, Rev. de la R. Acad. Cienc. Madrid **8**, 163 (1909); Chem. Ztg. **34** Rep. 189 (1910); Ann. Chim. anal. appl. **15**, 129, 169 (1910).
738) Rosenheim, Pritze, Z. anorg. Ch. **63**, 275.
739) Nasini, Levi, Ageno, Gazz. chim. it. **39**, II, 481.
740) Udy, Amer. P. 1336765.
741) Knocke, Ber. chem. Ges. **42**, 206.

742) Shukow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1748.
743) Mayer, Henseling, J. Gasbel. **52**, 166, 194.
744) Mortensen, Z. Bakter. u. Parasitenkunde, II. Abt. **24**, 521.
745) Jones, Anderson, Carnegie Inst. Nr. 110; Am. chem. J. **41**, 163; Z. phys. Ch. **74**, 325 (1910).
746) Jones, Strong, Carnegie Inst. Nr. 130, 160; Phys. Z. **10**, 499; Am. chem. J. **43**, 97 (1910); **45**, 1, 113 (1911); Z. phys. Ch. **74**, 325 (1910); **80**, 361 (1912).
747) Rimbach, Kilian, Lieb. Ann. **368**, 101.
748) Schmidt, Jones, Am. chem. J. **42**, 37.
749) Dreyer, Ann. Inst. Polyt. Petersburg **11**, 662; **12**, 32; **14**, 197 (1910); Diss. Petersburg 1913.
750) Gewecke, Lieb. Ann. **366**, 217.
751) Peters, Ber. chem. Ges. **42**, 4826.
752) W. Biltz, Z. phys. Ch. **67**, 561.
753) Guntz, Martin, Bl. Soc. chim. France [4] **5**, 1004.
754) Schroeder, Steiner, J. prakt. Ch. [2] **79**, 49.
755) Briggs, Z. anorg. Ch. **63**, 325.
756) Deakin, Scott, Steele, Z. phys. Ch. **69**, 123.
757) Ephraim, Ber. chem. Ges. **42**, 3850.
758) Cunningham, Perkin, J. chem. Soc. London **95**, 1562.
759) de Koninck, Bl. Soc. chim. Belg. **23**, 11, 200.
760) K. A. Hofmann, Buchner, Ber. chem. Ges. **42**, 3389.
760a) Bourion, C. r. **148**, 170.
760b) Sanchez, Bull. Soc. chim. France [4] **5**, 641.
760c) Großmann, Z. angew. Ch. **22**, 2005.

1910.

761) West, Jones, Am. chem. J. **44**, 508.
762) Grün, Boedecker, Ber. chem. Ges. **43**, 1051.
763) Rupp, Pfenning, Chem. Ztg. **34**, 322.
764) Großmann, Chem. Ztg. **34**, 673.
765) Bruylants, Bl. Soc. chim. Belg. **24**, 367.
766) v. Zawidzki, Chemik Polski **10**, 49.
767) Calzolari, Ber. chem. Ges. **43**, 2217.
768) Schildbach, Z. Elektroch. **16**, 967.
769) Mixter, Am. J. Sci. (Sill.) [4] **30**, 193.
770) Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1009.
771) Wahl, Z. anorg. Ch. **66**, 60.
772) Day, Sosman, Am. J. Sci. (Sill.) [4] **29**, 93.
773) Walker, Proc. Edinb. Soc. **31**, 221.
774) Richards, Jackson, Z. phys. Ch. **70**, 414.
775) Schimpff, Z. phys. Ch. **71**, 257.
776) Ingersoll, Astrophys. J. **32**, 265; Phys. Rev. [1] **30**, 130; Fortschr. Phys. **66**/2, 357, 387.
777) Tool, Phys. Rev. [1] **31**, 1; Fortschr. Phys. **66**/2, 390.
778) Zakrzewski, Anz. Krakauer Akad., A, **1910**, 116, 121.
779) Sieverts, Z. Elektroch. **16**, 707.
780) Sieverts, Krumbhaar, Ber. chem. Ges. **43**, 893.
781) Dieffenbach, Moldenhauer, D.R.P. 229406; Ch. Zbl. **1911**, I, 272.
782) Großmann, Chem. Ztg. **34**, 673.
783) Poma, Gazz. chim. it. **40**, I, 176 (1910); J. Chim. phys. **10**, II, 177 (1912).
784) Schaefer, Z. wiss. Photogr. **8**, 212, 257.
785) Jones, Z. phys. Ch. **74**, 325.
786) Sandonnini, Z. Elektroch. **16**, 227.
787) Michael, Murphy, Am. chem. J. **44**, 365.
788) Carlson, Klason-Festskrift Stockholm **1910**; cit. nach Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., I, 300.
789) Salvadori, Gazz. chim. it. **40**, II, 9 (1910); **42**, I, 458 (1912).
790) Friedrich, Metallurgie 7, 323.
791) Finke, Ann. Phys. [4] **31**, 149.
792) Guntz, Martin, Bl. Soc. chim. France [4] 7, 313.
793) Green, Trans. Canadian Inst. **1910**, 443; Ref. Z. Krist. **53**, 404.
794) Großmann, Loeb, Z. phys. Ch. 72, 93.
795) Poma, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **19**, I, 223; Gazz. chim. it. **40**, II, 519.

796) Roth, Diss. München 1910.
797) Barbieri, Calzolari, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **19**, II, 584.
798) Bowser, J. Am. chem. Soc. **32**, 78 (1910); **33**, 1566 (1911).
799) Tanatar, Petrow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 94; Z. anal. Ch. **58**, 281 (1919).
800) Suzuki, J. chem. Soc. **97**, 726.
800a) Naumann, Ber. chem. Ges. **43**, 314.

1911.

801) Winston, Jones, Amer. chem. J. **46**, 368.
802) Kreider, Jones, Am. chem. J. **46**, 574.
803) Guy, Jones, Am. chem. J. **46**, 131; Auszug in Z. phys. Ch. **81**, 68 (1912).
804) Franzen, Lucking, Z. anorg. Ch. **70**, 145.
805) Göbl, Diss. Zürich 1911.
806) Grondahl, Karrer, Phys. Rev. [1] **33**, 531.
807) van Name, Bosworth, Am. J. Sci. (Sill.) [4] **32**, 207.
808) Kurtenacker, Z. anal. Ch. **50**, 548.
809) Curtmann, Rothberg, J. Am. chem. Soc. **33**, 188.
810) Dede, Chem. Ztg. **35**, 1077.
811) Ledebour, Leitf. f. Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl. S. 90.
812) Ruff, Hecht, Z. phys. Ch. **76**, 21.
813) Houstoun, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31**, 521; Houstoun, Brown, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31**, 530.
814) de Schulten, C. r. **152**, 1261.
815) Costachescu, Ann. Scient. Univ. Jassy **7**, 5; Ch. Zbl. **1911**, II, 747.
816) Kreider, Jones, Am. chem. J. **45**, 282.
817) Geller, Diss. Bonn 1911.
818) Elias, Ann. Phys. [4] **35**, 299.
819) Mayer, Havas, Sprechsaal **44**, 188, 207, 220.
820) Sabot, Bl. Soc. Minér. **34**, 144.
821) Espil, C. r. **152**, 378.
822) Weil, Bl. Soc. Chim. France [4] **9**, 20.
823) Barbieri, Calzolari, Z. anorg. Ch. **71**, 347.
824) Barbieri, Calzolari, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **20**, I, 119.
825) Barbieri, Lanzoni, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **20**, I, 161.
826) Weber, Ann. Phys. [4] **36**, 624.
827) Rosenheim, Garfunkel, Ber. chem. Ges. **44**, 1865.
827a) P. Weiss, Foëx, Arch. phys. nat. [4] **31**, 12.
827b) Friedrich, Stahl u. Eisen **31**, 1909 (1911); Zbl. Min. **1912**, 207.
827c) Feytis, C. r. **152**, 708.
827d) P. Weiss, Arch. Sc. phys. nat. [4] **31**, 401; Phys. Z. **12**, 948; C. r. **152**, 688.
827e) Vanino, Chem. Ztg. **35**, 497; Chem. Ztg. **35**, Rep. 168.
827f) Hosford, Jones, Amer. chem. Journ. **46**, 240.

1912.

828) Jones und Mitarbeiter, Publ. Carnegie Inst. Nr. 170, 190.
829) Ferratini, Gazz. chim. it. **42**, I, 138.
830) Peters, Z. anorg. Ch. **77**, 137.
831) Hantzsch, Shibata, Z. anorg. Ch. **73**, 309.
832) Wernicke, Diss. Buenos-Aires 1912; Tables Annuelles III, 16; Anal. asociac. quim. Argentina **1**, 8.
833) Ipatiew, Zrjagin, Ber. chem. Ges. **45**, 3226.
834) Boecker, Metallurgie **9**, 296.
835) Ruer, Kaneko, Metallurgie **9**, 419; Ferrum **11**, 33 (1913).
836) Bloch, Ann. Chim. Phys. [8] **26**, 5; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **33**, 293.
837) Hesehus, J. Russ. phys. chem. Ges., Phys. Teil **44**, 339; Ch. Zbl. **1912** II, 2011.
838) Le Blanc, Weyl, Ber. chem. Ges. **45**, 2300.
839) Krauß, J. Ind. Engin. Chem. **4**, 731.
840) Oxley, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 421.
841) Rimbach, Weitzel, Z. phys. Ch. **79**, 279.
842) Foote, J. Am. chem. Soc. **34**, 880.
843) Hantzsch, Z. anorg. Ch. **73**, 304.
844) Burgstaller, Abh. Verein Lotos Prag **3**, 57, 83, 147, 241; Chem. Zbl. **1912**, II, 1523.
845) Gröger, Z. anorg. Ch. **76**, 30.
846) Goldblum, Terlikowski, Bl. Soc. chim. France [4] **11**, 103, 146.

847) H. O. Hofmann, Wanjukow, Bl. Amer. Inst. Mining Engin. **1912**, 889; Z. Krist. **55**, 111 (1915).
848) Jantzsch, Z. anorg. Ch. **76**, 303.
849) Nanty, Ann. Chim. Phys. [8] **27**, 5 (1912); **28**, 77 (1913).
850) Späth, Wien. Monatsh. **33**, 235.
851) Ephraim, Ber. chem. Ges. **45**, 1322.
852) Ephraim, Z. phys. Ch. **81**, 513.
853) Scagliarini, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **21**, II, 88 (1912); Gazz. chim. it. **43**, II, 452 (1913).
854) Großmann, Jäger, Z. anorg. Ch. **73**, 48.
855) Scagliarini, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **21**, II, 151 (1912); Gazz. chim. it. **43** II, 457 (1913).
856) Calzolari, Gazz. chim. it. **42**, II, 15.
857) MacDougall, J. Am. chem. Soc. **34**, 1684.
858) Mitscherlich, Fischer, Landw. Vers. Stat. **78**, 75; Z. anal. Ch. **52**, 587.
859) Burgess, Kamm, J. Am. chem. Soc. **34**, 652.
859a) Barth, Metallurgie **9**, 199.
859b) Hedvall, Ber. chem. Ges. **45**, 2095 (1912); Ark. f. Kem. Min. **5**, Nr. 6 (1913).

1913.

860) Guareschi, Atti Accad. Sci. Torino **48**, 929.
861) Althammer, Diss. Halle 1913; nach Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl. II, 1087, 1090.
862) Górski, Z. anorg. Ch. **81**, 328.
863) Dhar, Z. anorg. Ch. **80**, 43.
864) Rässler, Diss. Dresden 1913.
865) Raydt, Tammann, Z. anorg. Ch. **83**, 246.
866) Burgess, Waltenberg, Z. anorg. Ch. **82**, 361 (1913); Bl. Bur. Standards **10**, 84 (1914); vgl. auch Burgess, Bl. Bur. Stand. **3**, 345 (1907).
867) Ruer, Kaneko, Ferrum **10**, 257.
868) Dewar, Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 158.
869) Honda, Sci. Rep. Tôh. Univ. [1] **2**, 69.
870) Wheeler, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **35**, 491; Phil. Mag. [6] **25**, 661.
871) Hofman, General Metallurgy **1913**, 29, cit. nach Kalmus, Harper[935]).
872) Dannecker, Ann. Phys. [4] **42**, 1504.
873) Cady, Phys. Z. **14**, 296.
874) Bell, Z. anorg. Ch. **82**, 145.
875) Houstoun, Phys. Z. **14**, 424.
876) Merton, J. chem. Soc. London **103**, 249.
877) Jones, Guy, Am. chem. J. **49**, I, 265; **50**, 257; Publ. Carnegie Inst. Nr. 190; Ann. Phys. [4] **43**, 555 (1914).
878) Colin, Sénéchal, C. r. **156**, 625.
879) Aschan, Chem. Ztg. **37**, 1117.
880) Kullgren, Z. phys. Ch. **85**, 466.
881) Calzolari, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **22**, I, 787.
882) Calcagni, Marotta, Gazz. chim. it. **43**, II, 380.
883) Lenher, Wolesensky, J. Am. chem. Soc. **35**, 718.
884) Ephraim, Z. phys. Ch. **83**, 196.
885) Ephraim, Linn, Ber. chem. Ges. **46**, 3742.
886) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **83**, 177.
887) Rossi, Gazz. chim. it. **43**, II, 654.
888) Rossi, Gazz. chim. it. **43**, II, 669.
889) Pearce, Moore, Am. chem. J. **50**, 218.
890) Bolser, Richardson, J. Am. chem. Soc. **35**, 377.
891) Urbain, Shibata, C. r. **157**, 539.
892) Kresta, Ber. Wien. Akad. (IIa) **122**, 1923.
892a) Houstoun, Gray, Proc. Edinb. Soc. **33**, 137; Houstoun, Cochrane, Proc. Edinb. Soc. **33**, 147.
892b) Riedel, Diss. Halle 1913.

1914.

893) Ducelliez, Raynaud, C. r. **158**, 2002; Bl. Soc. chim. France [4] **15**, 599.
894) Naumann, Kämmerer, Ber. chem. Ges. **47**, 1369.
895) Marsh, Chem. N. **109**, 171.

896) Peters, Z. anorg. Ch. **89**, 191.
897) Kalmus, J. Ind. Engin. Chem. **6**, 107.
898) Jourdain, Bernard, D.R.P. 275493; Ch. Zbl. **1914**, II, 283.
899) Ruff, Keilig, Z. anorg. Ch. **88**, 410.
900) Schübel, Z. anorg. Ch. **87**, 81.
901) Schimank, Ann. Phys. [4] **45**, 706 (1914); **46**, 177 (1915).
902) Wietzel, Ann. Phys. [4] **43**, 605.
903) Traube, Loewe, Ber. chem. Ges. **47**, 1908.
904) Slawik, Chem. Ztg. **38**, 514.
905) Metzl, Z. anal. Ch. **53**, 537.
906) K. A. Hofmann, Ritter, Ber. chem. Ges. **47**, 2233.
907) Ishiwara, Sci. Rep. Tôhoku [1] **3**, 303.
908) Kotschubej, J. Russ. phys. chem. Ges. **46**, 1055.
909) Philipp, Diss. Rostock 1914.
910) Quartaroli, Gazz. chim. it. **44**, II, 43 (1914); **46**, I, 371 (1916).
911) Heydweiller, Z. phys. Ch. **89**, 281.
912) Naumann, Schier, Ber. chem. Ges. **47**, 247.
913) Marsh, Chem. N. **109**, 171, 193.
914) Padoa, Tabellini, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **23**, I, 88.
914a) Burgess, Waltenberg, Journ. Wash. Acad. 4, 567.
915) Kalmus, J. Ind. Engin. Chem. **6**, 115.
916) Hedvall, Z. anorg. Ch. **86**, 201; Arkiv f. Kemi, Min., Geol. **5**, Nr. 6.
917) Hedvall, Z. anorg. Ch. **92**, 301; Arkiv f. Kemi etc. **5**, Nr. 16, 1.
918) Hedvall, Z. anorg. Ch. **92**, 369; Arkiv f. Kemi etc. **5**, Nr. 18.
919) Hedvall, Z. anorg. Ch. **86**, 296; Arkiv f. Kemi etc. **5**, Nr. 13.
920) Armstrong, Rodd, Proc. Roy. Soc. London [A] **90**, 463.
921) Cornec, Urbain, C. r. **158**, 1118.
922) Riesenfeld, Milchsack, Z. anorg. Ch. **85**, 401.
923) Biltz, Fetkenheuer, Z. anorg. Ch. **89**, 97.
924) Friedrichs, Z. anorg. Ch. **84**, 397.
925) Ley, Ber. chem. Ges. **47**, 2950.
926) Vanino, Schinner, Arch. Pharm. **252**, 449.
927) Hartley, J. chem. Soc. **105**, 521.
928) Metzl, Z. anorg. Ch. **86**, 358.
928a) Hasselblatt, Z. anorg. Ch. **89**, 53.
928b) Morgan, Moss, J. chem. Soc. **105**, 189.
928c) Pukall, Silikat **2**, 68.

1915.

929) Jones, Putman, Davis, J. Franklin Inst. **180**, 567.
930) Rossi, Gazz. chim. it. **45**, I, 6.
931) Edelmann, Diss. Dresden, 1915.
932) Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse, 3. Aufl., I. Teil, S. 75 ff.
933) Gebr. Borchers, D.R.P. 285791; Ch. Zbl. **1915**, II, 375.
934) Kalmus, Harper, Savell, J. Ind. Engin. Chem. **7**, 379.
935) Kalmus, Harper, J. Ind. Engin. Chem. **7**, 6.
936) Nitrogen Products Co., D.R.P. 285465; Ch. Zbl. **1915**, II, 296.
937) Drisko, bei Kalmus, Harper [935]).
938) Hulburt, Astrophys. J. **42**, 203; Fortschr. Phys. **71/2**, 338.
939) Atack, J. Soc. chem. Ind. **34**, 641.
940) Honda, Ishiwara, Sci. Rep. Tôhoku [1] **4**, 215.
941) Pickering, J. chem. Soc. **107**, 942, 955.
942) Kondyrew, Fomin, J. Russ. phys. chem. Ges. **47**, 190.
943) Pearce, J. phys. Chem. **19**, 14.
944) Hedvall, Z. anorg. Chem. **93**, 313.
945) Hedvall, Z. anorg. Ch. **92**, 381; Arkiv f. Kemi **6**, Nr. 2.
946) K. A. Hofmann, Höschele, Ber. chem. Ges. **48**, 20.
947) Tutton, Phil. Trans. [A] **216**, 1.
948) Valentin, Z. anal. Ch. **54**, 76.
949) Ephraim, Jahnsen, Ber. chem. Ges. **48**, 41.
950) Calzolari, Tagliavini, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **24**, I, 928.
951) Calzolari, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **24**, I, 921.
952) Spacu, Ann. sci. Univ. Jassy **9**, 117.
953) Pieroni, Pinotti, Gazz. chim. it. **45**, II, 100.

954) Bonardi, James, J. Am. chem. Soc. 37, 2642.
955) Rosenheim, Triantaphyllides, Ber. chem. Ges. 48, 582.
955a) Quartaroli, Gazz. chim. it. 45, II, 406.

1916.

956) F. Foerster, Z. Elektroch. 22, 85.
957) Engle, Gustavson, J. Ind. Engin. Chem. 8, 901.
958) Vanino, Arch. Pharm. 253, 505.
959) Ward, Seifensieder-Ztg. 43, 994.
960) Cabrera, Jimeno, Marquina, An. Esp. Fis. Quim. 14, 357.
961) Quartaroli, Gazz. chim. it. 46, I, 371.
962) Derby, Ingve, J. Am. chem. Soc. 38, 1439.
963) Hall, Harkins, J. Am. chem. Soc. 38, 2658.
964) Weinland, Alber, Schweiger, Arch. Pharm. 254, 521.
965) Quartaroli, Gazz. chim. it. 46, II, 219.
966) Hedvall, Z. anorg. Ch. 96, 64.
967) Milbauer, Chem. Ztg. 40, 587.
968) Hedvall, Z. anorg. Ch. 96, 71.
969) Schoeller, Powell, The Analyst 41, 124.
970) Willand, James, J. Am. chem. Soc. 38, 1200.
971) James, Willand, J. Am. chem. Soc. 38, 1497.
972) Langmuir, J. Am. chem. Soc. 38, 2267 (1916); 40, 1400 (1918).
973) Harkins, Hall, Roberts, J. Am. chem. Soc. 38, 2643.
973a) Schaefer, Schubert, Ann. Phys. [4] 50, 328.
973b) Berkeley, Hartley, Proc. Roy. Soc. A 92, 477.

1917.

974) Weinland, Gruhl, Arch. Pharm. 255, 467.
975) Lewis, Gibson, J. Am. chem. Soc. 39, 2554.
976) Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington 3, 10; Proc. Amer. Acad. 52, 571.
977) Vanino, Arch. Pharm. 255, 81.
978) Hulburt, Hutchinson, Jones, J. phys. Chem. 21, 150.
979) Kendall, Monroe, J. Am. chem. Soc. 39, 1787.
980) Trümpler, Diss. Zürich 1917; Tab. ann. V (1922) 798.
981) Curtis, Burns, J. Am. chem. Soc. 39, 33.
982) E:son Aurén, Phil. Mag. [6] 33, 471.
983) Vesterberg, Z. anorg. Ch. 99, 22.
984) Vránek, Z. Elektroch. 23, 336.
985) Schoeller, Powell, The Analyst 42, 189 (1917); 43, 301 (1918); 44, 275 (1919); J. Iron and Steel Inst. 97, 441 (1919); Engineering 106, 75 (1918).
986) Rea, Gazz. chim. it. 47, II, 69.
987) Haller, Kolloid-Z. 20, 76.
988) Ephraim, Wagner, Ber. chem. Ges. 50, 1088.
989) Garola, Braun, Ann. des falsif. 10, 572.

1918.

990) Kohlschütter, Vuilleumier, Z. Elektroch. 24, 300.
991) Wüst, Meuthen, Durrer, V.D.I. Forschungsarbeiten, Heft 204, 54.
992) Bridgman, Proc. Amer. Acad. 53, 269.
993) Benedicks, Ann. Phys. [4] 55, 1.
994) F. Müller, D.R.P. 307380; Ch. Zbl. 1918, II, 492.
995) Coblentz, Sci. Pap. Bur. Stand. Nr. 325.
996) Quartaroli, Gazz. chim. it. 48, I, 79.
997) Brann, J. Am. chem. Soc. 40, 1168.
998) Vermande, Pharm. Weekbl. 55, 1131.
999) Druce, Chem. N. 117, 193.
1000) Wöhler, Martin, Z. angew. Ch. 30, 33.
1001) Ephraim, Rosenberg, Ber. chem. Ges. 51, 130.
1002) Des Cloizeaux, nach Doelter, Handb. d. Mineralch. III/1, 678.
1003) Applebey, Lane, J. chem. Soc. 113, 609.
1004) Ephraim, Rosenberg, Ber. chem. Ges. 51, 644.
1005) Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung u. Trennung d. chem. Elemente, V. Bd., S. 275, Bern 1918.
1006) Weinland, Döttinger, Z. anorg. Ch. 102, 223.
1007) Almkvist, Z. anorg. Ch. 103, 240.

1919.

1008) Fresenius, Anleitung zur qualitativen chem. Anal. 17. Aufl., S. 219.
1009) Söderbäck, Lieb. Ann. **419**, 217.
1010) Barth, Metall und Erz **16**, 267.
1011) Wright, Eng. Min. J. **107**, 264.
1012) Honda, Sci. Rep. Tôhoku [1] **8**, 51.
1013) Drago, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **28**, II, 351, 434.
1014) Hodgkinson, J. Soc. chem. Ind. **37**, T, 86.
1015) Colin, Liévin, C. r. **169**, 188.
1016) Tutton, Proc. Roy. Soc. London [A] **96**, 156.
1017) Biltz, Hüttig, Z. anorg. Ch. **109**, 111.
1018) v. Sanden, Z. anorg. Ch. **109**, 126.
1019) Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9858.
1020) Reilly, Chem. N. **119**, 161.
1021) Rosenbohm, Z. phys. Ch. **93**, 693.
1022) Thomas, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. **27**, 674.
1023) Jaeger, Thomas, Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**, 247.
1023a) Hedvall, Zweigberck, Z. anorg. Ch. **108**, 119; Ark. Kem. Min. **7**, No. 20.
1023b) Lewis, Linhart, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1951.

1920.

1024) Casparis, Pharm. Monatsh. **1**, 121, 137, 153; Ch. Zbl. **1921**, II, 584.
1025) Korczynski, Mroziński, Vielau, C. r. **171**, 182.
1026) Bassett, D.R.P. 484287.
1027) Duval d'Adrian, Amer. P. 1523103.
1028) Carr, Metal Ind. (London) **17**, 451 (1920); Trans. Faraday Soc. **16**, 488 (1921).
1029) Bellucci, Gazz. chim. it. **49**, II, 294.
1030) Lamb, Bray, Frazer, J. Ind. Engin. Chem. **12**, 213.
1031) Permutit A.-G., D.R.P. 298981; Ch. Zbl. **1920**, IV, 362.
1032) Théodoridès, C. r. **171**, 715, 948 (1920); Arch. Sc. phys. nat. Genève [5] **3**, 1, 137 (1921); J. de Phys. et le Radium [6] **3**, 1 (1922).
1033) Rona, Z. phys. Ch. **95**, 62.
1034) Walden, Z. anorg. Ch. **113**, 113.
1035) Edmister, Cooper, J. Am. chem. Soc. **42**, 2419 (1920); Chem. N. **122**, 27, 43, 52 (1921).
1036) Clark, Quick, Harkins, J. Am. chem. Soc. **42**, 2483.
1037) Larsen, Glenn, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **50**, 225.
1038) Scagliarini, Bonini, Gazz. chim. it. **50**, II, 114.
1039) Brochet, Bl. Soc. chim. France [4] **27**, 897.
1040) Bruhat, Ann. Phys. [9] **13**, 25.
1041) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **109**, 132.
1042) Rây, Sarkar, J. chem. Soc. London **117**, 321.
1043) Friederich, D.R.P. 341063.
1044) Lifschitz, Rosenbohm, Z. wiss. Photogr. **19**, 198.
1045) Gupta, J. chem. Soc. **117**, 67.
1046) Briggs, J. chem. Soc. **117**, 1026.
1047) Wenger, Hémen, Ann. Chim. anal. appl. [2] **2**, 198.
1048) Jaeger, Berger, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. **29**, 18 (1921); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 153 (1921).
1048a) Chatterji, Dhar, Chem. News **121**, 253.
1048b) Greenslade, Phys. Rev. [2] **15**, 150.

1921.

1049) Heydweiller, Z. anorg. Ch. **116**, 42.
1050) Falckenberg, Oppermann, Z. Phys. **5**, 70, 201.
1051) Feigl, Stern, Z. anal. Ch. **60**, 31.
1052) Duboin, C. r. **172**, 972.
1053) Udy, Ralston, Am. P. 1365358; Ch. Zbl. **1921**, II, 501.
1054) Wöhler, Balz, Z. Elektroch. **27**, 406.
1055) Schlötter, Stahl und Eisen **41**, 293.
1056) Hull, Phys. Rev. [2] **17**, 571; Phys. Ber. **2**, 2, 934.
1057) Bridgman, Proc. Amer. Acad. **57**, 41.
1058) Andrews, Phys. Rev. [2] **17**, 261; **18**, 245; Phys. Ber. **3**, 178.
1059) Chaudron, Ann. Chim. Phys. [9] **16**, 221; Chem. Ind. **8**, 961 (1922).

1060) Taylor, Burns, J. Am. chem. Soc. 43, 1273.
1061) Wagenmann, Metall und Erz 18, 447.
1062) Wilson, J. Am. chem. Soc. 43, 704.
1063) Lifschitz, Rosenbohm, Z. phys. Ch. 97, 1.
1064) Brant, Phys. Rev. [2] 17, 697.
1065) Foëx, Ann. de Phys. [9] 16, 224.
1066) Witteveen, Farnau, J. Ind. Engin. Chem. 13, 1061.
1067) Larsen, U. S. Geol. Surv., Bulletin 679.
1068) Duboin, C. r. 172, 972.
1069) Pieroni, Gazz. chim. it. 51, I, 42.
1070) Pierrat, C. r. 172, 1041.
1071) Vürtheim, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 40, 593.
1072) Thomas, J. chem. Soc. London 119, 1140.
1072a) Herroun, Wilson, Proc. phys. Soc. 33, 196.
1072b) Schwarz, Bausch, Ber. chem. Ges. 54, 802.

1922.

1073) Clark, Buckner, J. Am. chem. Soc. 44, 230.
1074) Limann, Z. Phys. 8, 13.
1075) E. Müller, Lauterbach, Z. anal. Ch. 62, 23.
1076) Ditz, Chem. Ztg. 46, 121.
1077) Korczynski, Kniatowna, Kaminski, Bl. Soc. chim. France [4] 31, 1179.
1078) V. M. Goldschmidt, Z. Elektroch. 28, 411.
1079) Bertrand, Mokragnatz, C. r. 175, 112; Bl. Soc. chim. France [4] 31, 1330.
1080) Bertrand, Mokragnatz, C. r. 175, 458.
1081) Vernadsky, C. r. 175, 382.
1082) Barclay, J. Soc. chem. Ind. 41 R, 167.
1082a) Steinmetz, Z. Krist. 57, 233.
1082b) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen III. Aufl., S. 217, 827.
1083) Wescott, Amer. P. 1406595, 1406596, 1406597; Ch. Zbl. 1922, II, 991.
1084) Metallurgical Development Corporation, F. P. 546500; Ch. Zbl. 1923 II, 852.
1085) Marino, E. P. 173268; Ch. Zbl. 1922, II, 697.
1086) Holborn, Z. Phys. 8, 58.
1087) Ehrhardt, D.R.P. 396377.
1088) Chile Exploration Comp., D.R.P. 359925; Ch. Zbl. 1923, II, 82.
1089) Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington 8, 361 (1922); Proc. Amer. Acad. 58, 151) (1923); s. auch [1132]).
1090) Guillet, Cournot, C. r. 174, 384.
1091) Lewis, Gibson, Latimer, J. Am. chem. Soc. 44, 1008.
1091a) Weinland, Stroh, Ber. chem. Ges. 55, 2706.
1091b) Roberts, Smith, Richardson, Phil. Mag. [6] 44, 912.
1092) Tammann, Köster, Z. anorg. Ch. 123, 196.
1093) Lenher, J. Am. chem. Soc. 44, 1668.
1094) Grube, Feucht, Z. Elektroch. 28, 568.
1095) Willard, Hall, J. Am. chem. Soc. 44, 2226.
1096) Willard, Hall, J. Am. chem. Soc. 44, 2237.
1097) Perrotey, Schw. P. 96187 (1922); Ch. Zbl. 1923, II, 530.
1098) Milbauer, Pazourek, Bl. Soc. chim. [4] 31, 676.
1099) General Chemical Comp., F. P. 527445; Ch. Zbl. 1922, II, 311.
1100) Shibata, Inouye, Nakatsuka, Japan J. Chem. 1, 1.
1101) Clendinnen, J. chem. Soc. 121, 801.
1102) Ingersoll, J. opt. Soc. Amer. 6, 663.
1103) Belz, Phil. Mag. [6] 44, 479.
1104) Foerster, Traun, in Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 3. Aufl., S. 425.
1105) Hedvall, Z. anorg. Ch. 120, 327.
1106) A.-H. Meier, Diss. Frankfurt 1922.
1107) Tutton, Proc. Roy. Soc. [A] 101, 225.
1108) Bourion, Rouyer, C. r. 175, 1406.
1109) Wöhler, Martin, Ber. chem. Ges. 50, 586.
1110) Cuttica, Carobbi, Gazz. chim. it. 52, II, 270.
1111) Cuttica, Paoletti, Gazz. chim. it. 52, II, 279.
1112) Riesenfeld, Klement, Z. anorg. Ch. 124, 1.
1113) Reihlen, Z. anorg. Ch. 123, 173.

1114) Backer, Dubský, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 145.
1115) Treadwell, Lehrb. anal. Chem., II. Bd., 10. Aufl., S. 117.
1116) Clerfeyt, Bl. Soc. chim. Belg. **31**, 417.
1117) Funk, Biochem. Z. **128**, 108.

1923.

1118) Biltz, Birk, Z. anorg. Ch. **127**, 34.
1119) Spacu, Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **1**, 542; Ch. Zbl. **1923**, III, 601.
1120) Birk, Biltz, Z. anorg. Ch. **128**, 45.
1121) Treadwell, Chervet, Helv. chim. acta **6**, 550.
1122) Feigl, Oesterr. Chem.-Ztg. **1923**, Nr. 11, 12.
1123) Kolthoff, Pharm. Weekbl. **60**, 1285.
1124) Paciello, Foà, Gazz. chim. it. **53**, 526.
1125) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Oslo 1923/24; Ch. Zbl. **1923** III, 996; **1924**, II, 1075, 1327.
1126) Tammann, Z. anorg. Ch. **131**, 96 (1923); **134**, 269 (1924).
1127) Drury, Trans. Amer. Electroch. Soc. **43**, 341.
1128) Ralston, Trans. Amer. Electroch. Soc. **43**, 349.
1129) Guiterman, Trans. Amer. Electroch. Soc. **43**, 347.
1130) Mason, Chem. Metallurg. Engin. **29**, 1135; Ch. Zbl. **1924**, I, 1260.
1131) Maurer, Krupps Monatsh. **4**, 165.
1132) Bridgman, Proc. Amer. Acad. **58**, 165.
1133) McCorkle, Phys. Rev. [2] **22**, 271.
1134) Ray, J. Am. chem. Soc. **45**, 2090.
1135) Schnee, Amer. P. 1446933.
1136) Tsuchihashi, Bioch. Z. **140**, 149.
1137) Fedeli, Arch. sci. biol. **5**, 176; Ber. ges. Physiol. **24**, 302 Ref.
1138) Howell, Proc. Roy. Soc. London [A] **104**, 134.
1139) Benton, J. Am. chem. Soc. **45**, 887, 900.
1140) Sanyal, Dhar, Z. anorg. Ch. **128**, 212; Dhar, Z. anorg. Ch. **128**, 229.
1141) Thomas, C. r. Soc. de biol. **89**, 343 (1923); Cappelli, Lo Sperimentale **80** (1926); Cook, J. gen. Physiol. **10**, 289 (1926); Y. u. K. Shibata, Acta phytochim. **4**, 363, 373 (1929).
1142) Roasio, Z. Krist. **59**, 88.
1143) Brémond, C. r. **176**, 1219.
1144) Jackson, Kamerlingh Onnes, Proc. Roy. Soc. London [A] **102**, 678, 680; **104**, 671; Trans. Roy. Soc. [A] **224**, 1.
1145) Denham, Pennycuick, J. Am. chem. Soc. **45**, 1353.
1146) Fajans u. Mitarbb., Naturwiss. **1923**, 165; Z. Phys. **32**, 1 (1924); Z. Krist. **61**, 18 (1925); Rocz. Chem. **6**, 326 (1926); Anal. Fis. Quim. **28**, 22 (1930).
1147) Foote, J. Am. chem. Soc. **45**, 663.
1148) Rivett, Clendinnen, J. chem. Soc. **123**, 1634.
1149) Feigl, Rubinstein, Lieb. Ann. **433**, 183.
1150) Kremann, in Landolt-Börnsteins Tabellen 5. Aufl., 1. Bd., 648.
1151) Canneri, Gazz. chim. it. **53**, I, 182.
1152) Carpenter, Jette, J. Am. chem. Soc. **55**, 578.
1153) Schumb, J. Am. chem. Soc. **45**, 342.
1154) Tutton, Z. Krist. **58**, 40.
1155) Cuttica, Gazz. chim. it. **53**, I, 185.
1156) Cuttica, Gallo, Gazz. chim. it. **53**, I, 374.
1157) Bulli, Fernandes, Annali Chim. appl. **13**, 46.
1158) Schwarz, Mathis, Z. anorg. Ch. **126**, 45.
1159) Biltz, Z. anorg. Ch. **130**, 93.
1160) Spacu, Ripan, Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **1**, 473.
1161) Burrows, J. chem. Soc. London **123**, 2026.
1162) Schwarz, Krönig, Ber. chem. Ges. **56**, 208.
1163) Howell, J. chem. Soc. London **123**, 65.
1164) Siegert, Diss. Frankfurt 1923.
1165) Rosenthaler, Schweiz. Apoth.Ztg. **61**, 117.
1166) Parri, Giorn. Farm. Chim. **72**, 5.
1167) Morris, Analyst **48**, 250.
1168) Ogburn jr., J. Am. chem. Soc. **45**, 641.
1169) Thomas, Fraser, J. chem. Soc. **123**, 2973.
1170) P. Job, Bl. Soc. chim. France [4] **33**, 6.

1170a) Hedvall, Heuberger, Z. anorg. Ch. **128**, 1.
1170b) Rüger, Keram. Rundschau **31**, 79, 87, 99, 110.
1170c) Lowry, Chem. Ind. **42**, 316.

1924.

1171) Crut, Bl. Soc. chim. France [4] **35**, 550.
1172) de Carli, Atti Linc. Rend. [5] **33**, II, 94.
1173) E. Müller, Schluttig, Z. anorg. Ch. **134**, 327.
1174) Rây, Gupta, Z. anorg. Ch. **140**, 81.
1175) Clarke, Washington, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 127; N. Jahrb. Min. A. **1925**, II, 133.
1176) Bertrand, Mokragnatz, C. r. **179**, 1566; Bl. Soc. chim. France [4] **37**, 326.
1177) Morgan, Smith, J. Soc. chem. Ind. **43**, T, 131.
1178) W. Biltz, Holverscheit, Z. anorg. Chem. **134**, 25.
1179) Bozorth, Phys. Rev. [2] **24**, 764; **26**, 390.
1180) Montillon, Cassel, Trans. Amer. electroch. Soc. **45**, 1.
1181) Sauerwald, Metall und Erz **21**, 117.
1182) Jackson, Phil. Trans. **224**, 1.
1182a) Eibner, in Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., 4. Bd., S. 779ff.
1183) Richards, J. Franklin Inst. **198**, 23.
1184) Richards, J. Am. chem. Soc. **46**, 1419; **48**, 3063.
1185) Günther-Schulze, Z. Phys. **24**, 52.
1186) Schaufelberger, Ann. Phys. [4] **73**, 21.
1187) Nagaoka, Sugiura, Japan J. Phys. **3**, 45; Sci. Papers phys. chem. Res. **2**, 139.
1188) Auger, Odinot, C. r. **178**, 710.
1189) Congdon, Chen, Chem. N. **128**, 132.
1190) Yosida, Mitt. a. d. med. Fak. Univ. Tokyo **32**, 103; Ber. ges. Physiol. **30**, 639 Ref.
1191) Hill, Howell, Phil. Mag. [6] **48**, 833.
1192) Yajnik, Uberoy, J. Am. chem. Soc. **46**, 802.
1193) Mazzetti, Gazz. chim. it. **54**, 891, 908.
1194) Weiss, Collet, C. r. **178**, 2146.
1195) Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, II. Teil, S. 61.
1196) Ducloux, Mikrochem. **2**, 108.
1197) Mazzetti, de Carli, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **33**, I, 512.
1198) Manchot, Jahrstorfer, Zepter, Z. anorg. Ch. **141**, 45.
1199) Caven, Ferguson, J. chem. Soc. London **125**, 1307.
1200) Pascal, C. r. **178**, 1906; Bl. Soc. chim. [4] **35**, 1131.
1201) Palit, Dhar, Chem. N. **121**, 293.
1202) Schall, Markgraf, Trans. Amer. electroch. Soc. **45**, 161.
1203) Chatterjee, Dhar, J. phys. Chem. **28**, 1009.
1204) Biltz, Birk, Z. anorg. Ch. **134**, 125.
1205) Mindalew, Mitt. über wiss. Arbeiten in der Rep. (russ.) **13**, 57; Ch. Zbl. **1925**, II, 419.
1206) Spacu, Bulet. Soc. Științe Cluj **2**, 187.
1207) Spacu, Creangă, Bulet. Soc. Științe Cluj **2**, 105; Z. anal. Ch. **64**, 341.
1208) F. L. Hahn, Wolf, Hoffmann, Z. anorg. Ch. **144**, 117.
1209) Bassett, Corbet, J. chem. Soc. London, **125**, 1358.
1210) Strecker, Jungck, Z. anal. Ch. **63**, 161.
1210a) F. Müller, Z. phys. Ch. **112**, 161.
1210b) Alexejew, Ssabinina, J. Russ. phys. Ges. **56**, 560.

1925.

1211) Heydweiller, Phys. Z. **26**, 526.
1212) Roberts, Phil. Mag. [6] **49**, 397.
1213) B. Neumann, Z. angew. Ch. **38**, 776, 857.
1214) McHargue, J. Agricult. Res. **30**, 193 (1925); Ind. Engin. Chem. **19**, 274 (1927).
1215) Bertrand, Mokragnatz, Bl. Soc. chim. France [4] **37**, 554.
1216) Berg, Biochem. Z. **165**, 461.
1217) Gant, Metal Ind. (London) **26**, 131, 159, 166, 183, 207.
1218) Richardson, Amer. P. 1557879; Ch. Zbl. **1926**, I, 1036.
1219) Millar, Ind. Engin. Chem. **17**, 34.
1220) Masumoto, Kinzoku no Kenkyu 2, 877; cit. nach Sekito [1364]).
1221) Zetzsche, Silbermann, Vieli, Helv. chim. acta **8**, 596.
1222) Remy, Gönningen, Z. anorg. Ch. **148**, 279.

1223) Denigès, C. r. **180**, 1748.
1224) Bertrand, Mâcheboeuf, C. r. **180**, 1380, 1993; Bl. Soc. chim. France [4] **39**, 942.
1225) Eyer, Keram. Rdsch. **33**, 843.
1226) Quartaroli, Gazz. chim. it. **55**, 619 (1925); **61**, 466 (1931).
1227) Tryhorn, Jessop, J. chem. Soc. London **127**, 1320.
1228) Reinders, Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 249.
1229) Mittra, Dhar, J. phys. Chem. **29**, 376.
1230) Ellis Foster Comp., Am. P. 1558598; Ch. Zbl. **1926**, I, 1007.
1231) Blanc, F. P. 586383 (1925); Ch. Zbl. **1927**, I, 806.
1232) Chatillon, C. r. **181**, 778 (1925); **182**, 765 (1926); Ann. de Phys. [10] 9, 187 (1928).
1233) Woltjer, Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. **34**, 494, 502.
1234) Serres, C. r. **181**, 714.
1235) Gróh, Z. anorg. Ch. **146**, 305.
1236) Foëx, C. r. **180**, 919 (1925); Trans. Amer. electroch. Soc. **55** (1929); Ch. Zbl. **1929**, II, 1137.
1237) C. C. Maier, Techn. Paper **360**, Dep. of Int., Bur. of Mines, Washington 1925; cit. nach Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, II. Erg.-Bd., 1296.
1238) Britton, J. chem. Soc. London **127**, 2110.
1239) Goldschmidt, Barth, Lunde, Skrifter Norske Akad. Oslo I, **1925**, Nr. 7, 36.
1240) Marchal, J. de Chim. phys. **22**, 413, 493, 559.
1241) Tutton, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **108**, 240.
1242) Canneri, Gazz. chim. it. **55**, 611.
1243) Lindsley, Dennis, J. Am. chem. Soc. **47**, 377.
1244) Ferguson, J. chem. Soc. London **127**, 2096.
1245) Jakubsohn, Rabinowitsch, Z. phys. Ch. **116**, 359.
1246) De Carli, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **1**, 533.
1247) Bergmann, J. Russ. phys. chem. Ges. **56**, 177; Ch. Zbl. **1926**, I, 1097.
1248) Rakshit, Z. Elektroch. **31**, 97.
1249) Jindal, Chem. N. **130**, 34.
1250) Biltz, Rahlfs, Z. anorg. Ch. **148**, 145.
1251) Biltz, Naturwiss. **13**, 500.
1252) di Capua, Gazz. chim. it. **55**, 909.
1253) Spacu, Caton, Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj **2**, 332.
1254) F. L. Hahn, Wolf, Z. anorg. Ch. **144**, 128.
1255) Schwarz, Weiss, Ber. chem. Ges. **58**, 746.
1256) Le Boucher, An. Esp. Fis. Quim. **23**, 540.
1257) Moser, Ritschel, Wien. Monatsh. **46**, 9.
1258) Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 47.
1259) King, J. chem. Soc. London **127**, 2100.
1259a) Saslawsky, Z. anorg. Ch. **146**, 315.
1259b) Shibata, Inoue, Nakatsuka, Japan J. Chem. **1**, 6.
1259c) Strecker, de la Peña, Z. anal. Ch. **67**, 256.

1926.

1260) Jellinek, Uloth, Z. anorg. Ch. **151**, 157.
1261) Grube, Schächterle, Z. Elektroch. **32**, 561.
1262) Manchot, Gall, Ber. chem. Ges. **59**, 1056.
1263) Birk, Biltz, Z. anorg. Ch. **153**, 115.
1264) Potonié, Braunkohle **25**, 781.
1265) Manchot, Kolb, Gall, Ber. chem. Ges. **59**, 2445.
1266) P. Ray, R. M. Ray, Quarterly J. Indian chem. Soc. **3**, 118; Ch. Zbl. **1926**, II, 2158.
1267) Harshaw, Fuller, Goodwin Co., Am. P. 1596253; Ch. Zbl. **1926**, II, 3076.
1268) Schulze, D.R.P. 432305; Ch. Zbl. **1926**, II, 2017.
1269) Nikitin, Z. anorg. Ch. **154**, 130; J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1081.
1270) Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku [1] **15**, 449.
1271) Umino, Sci. Rep. Tôhoku [1] **15**, 597.
1272) Honda, Tanaka, Sci. Rep. Tôhoku [1] **15**, 1.
1273) Simon, Sitzber. Preuß. Akad., Phys.-mathem. Kl. **1926**, 477.
1274) Güntherschulze, Z. Phys. **38**, 575.
1275) Lenher, Kao, J. Am. chem. Soc. **48**, 1550.
1276) Russell, Evans, Rowell, J. chem. Soc. London **1926**, 1872.
1277) Nikitin, Sharkow, J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1095.
1278) Larson, Brooks, Ind. Engin. Chem. **18**, 1305.

1279) Fr. Fischer, Tropsch, Dilthey, Brennstoffch. **6**, 265.
1280) Fr. Fischer, Tropsch, Ber. chem. Ges. **59**, 830, 832.
1281) Grube, Schächterle, Z. Elektroch. **32**, 561.
1282) Strebinger, Pollak, Mikroch. **4**, 15.
1283) Bertrand, Mâcheboeuf, C. r. **182**, 1305; Bl. Soc. Chim. France [4] **39**, 1646.
1284) Truffaut, Chim. et Ind. **16**, 682.
1285) Walbum, Z. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I, **47**, 213 (1926); Purdy, Walbum, J. of Immunol. **7**, 35 (1922); Ber. ges. Physiol. **21**, 296 (1923); Rathery, Levina, C. r. **183**, 326 (1926); Bertrand, Mâcheboeuf, C. r. **182**, 1504; **183**, 257 (1926); Bl. Soc. chim. France **39**, 1646 (1926); Blatherwick, Sahyion, Amer. J. Physiol. **81**, 560 (1927); Labbé, Roubeau, Nepreux, C. r. **185**, 1532 (1927); **186**, 181 (1928); Pellegrino, Caizzone, Arch. Farmacol. sperim. **45**, 75 (1928); Magenta, C. r. Soc. Biol. **98**, 169 (1928); Le Goff, C. r. **186**, 171, 1656 (1928); C. r. Soc. Biol. **101**, 797 (1929); Heard, Myers, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **26**, 510 (1929); Piotrowski, Rev. Médicale Suisse romande **1930**, 34; Mascherpa, Haemotologica **10**, No. 4; McGhee, Science **73**, 347 (1931); Villaret u. Mitarb., C. r. Soc. Biol. **108**, 956 (1931); Myers, Beard, Barnes, J. biol. Chem. **94**, 117 (1931); Krauss, Collier, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **162**, 452 (1931); Z. Krebsforschung **34**, 526; Orten u. Mitarb., J. biol. Chemistry **96**, 1, 11 (1932); Schultze, Klin. Wchschr. **11**, 497 (1932).
1286) Robertson, J. Am. chem. Soc. **48**, 2072.
1287) Chirnoaga, J. chem. Soc. London **1926**, 1693.
1288) Evans, Newton, Ind. Engin. Chem. **18**, 531.
1289) Sinozaki, Hara, Technology Rep. Tôhoku Univ. **6**, 95.
1290) Toda, Biochem. Z. **171**, 231.
1291) Denigès, C. r. **183**, 55; Bull. Soc. pharm. Bordeaux **64**, 215.
1292) Mazzetti, Gazz. chim. it. **56**, 589.
1293) Mazzetti, Gazz. chim. it. **56**, 595.
1294) Carrelli, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **4**, 569.
1294a) Cornec, Hering, Caliche **1926**, 3.
1295) Goldschmidt, Barth, Holmsen, Lunde, Zachariasen, Skrifter Norske Akad. Oslo, I, Mat.-Naturw. Kl. **1926**, Nr. 2; Ch. Zbl. **1926**, I, 3592; Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VI, Oslo 1926; Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. **25**, 259 (1929).
1296) Ferrari, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **3**, 324.
1297) v. Wartenberg, Z. anorg. Ch. **151**, 326.
1298) Fichter, Wolfmann, Helv. chim. acta **9**, 1093.
1299) Funk, Binder, Z. anorg. Ch. **155**, 327.
1300) Jellinek, Uloth, Z. phys. Ch. **119**, 161.
1301) Jellinek, Rudat, Z. anorg. Ch. **155**, 73.
1302) R. Müller, Thois, Z. anorg. Ch. **157**, 349.
1303) Frivold, J. phys. Chem. **30**, 1153.
1304) Mazzetti, Gazz. chim. it. **56**, 601.
1305) Prud'homme, Bl. Soc. chim. France [4] **39**, 1703.
1306) Shibata, Inoue, Japan J. Chem. **2**, 109.
1307) Spacu, Caton, Bl. Soc. Știinṭe Cluj **3**, 105.
1308) Dehn, J. Am. chem. Soc. **48**, 275.
1309) Rey, Bl. Sciences Pharmacol. **33**, 689.
1310) Natta, Reina, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **4**, 48.
1311) Veil, C. r. **182**, 1146.
1312) Bravo, An. Esp. Fis. Quim. **24**, 611.
1313) Ephraim, Ber. chem. Ges. **59**, 1219.
1314) Westenbrink, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. **35**, 913.
1315) Jackson, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, **224**, 5; **226**, 107.
1316) Bertisch, Roczniki Chem. **6**, 705.
1317) Rouyer, C. r. **183**, 46.
1318) Benrath, Z. anorg. Ch. **151**, 21.
1319) Ploinówna, Roczniki Chem. **6**, 690; Ch. Zbl. **1927**, I, 2968.
1320) Hahn, Meier, Siegert, Z. anorg. Ch. **150**, 126.
1321) Duval, C. r. 182, 1156; Thèse Doct. Fac. Sci. Paris.
1322) Le Boucher, An. Esp. chim. phys. **24**, 91, 277.
1323) Prandtl, Ducrue, Z. anorg. Ch. **150**, 105.
1324) Ulrich, Z. Krist. **64**, 148.
1325) Ephraim, Beck, Helv. chim. acta **9**, 38.

1326) Britton, J. chem. Soc. London **1926**, 125.
1327) Tammann, Rosenthal, Z. anorg. Ch. **156**, 20.
1328) Bružs, J. phys. Chem. **30**, 680.
1329) Barth, D.R.P. 431436; Ch. Zbl. **1926**, II, 1684.
1330) Hantzsch, Ber. chem. Ges. **59**, 2761.
1331) Stoll, Diss. Zürich 1926.
1332) Friederich, Vervoorst, Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen **21**, 49, 65, 84, 103, 123, 143.
1333) Scagliarini, Tartarini, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **4**, 387.
1334) Hieber, Chem. Ztg. **50**, 250.
1335) Ripan, Bl. Soc. Științe Cluj **3**, 60.
1336) Bhaduri, Rây, Quart. J. Indian Chem. Soc. 3, 213.
1337) Natta, Schmid, Atti Acc. Linc. Rend. [6] 4, 145.
1338) Fichter, J. Chim. phys. **23**, 490.
1339) Strecker, Diaz, Z. anal. Ch. **67**, 321.
1340) Wikul, Z. anorg. Ch. **151**, 338 (1926); **181**, 121 (1929); Z. anal. Ch. **72**, 345 (1928).
1342) Astbury, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **112**, 448.
1343) Russell, Rowell, J. chem. Soc. London **1926**, 1881.
1344) Brönsted, J. phys. Chem. **30**, 777.
1345) P. Weiss, C. r. **182**, 105.
1346) Schön, Vikipiel, Chem. Ztg. **1926**, 673; Brennstoffch. **1927**, 25.
1346a) Berkman, Zocher, Z. phys. Ch. **124**, 318.
1346b) Decker, Ann. Phys. [4] **79**, 324.
1346c) Rosenheim, Frommer, Händler, Z. anorg. Ch. **153**, 138.
1346d) Gewerkschaft Sachtleben, D.R.P. 472605 (1926), Zus.-Pat. 484241 (1927).

1927.

1347) Hantzsch, Schlegel, Z. anorg. Ch. **159**, 273.
1348) Hantzsch, Carlsohn, Z. anorg. Ch. **160**, 5.
1349) Benedetti-Pichler, Z. anal. Ch. **70**, 257.
1350) Ormont, Z. anorg. Ch. **161**, 337.
1351) Greger, Biochem. Z. **185**, 438.
1352) Ormont, Z. anal. Ch. **70**, 308.
1353) Neumann, Chem. Ztg. **51**, 1013.
1354) Behrend, Berg, Chem. Geologie (Enke 1927).
1355) Brennhorst, Metall und Erz **24**, 7.
1356) I. G. Farbenind., E. P. 269164 (1927); D.R.P. 463913 (1928); Ch. Zbl. **1927**, II, 621; **1928**, II, 1378.
1357) Gallo, Ann. Chim. appl. **17**, 544.
1358) Wernick, Ind. Chemist chem. Manufacturer 3, 345; Ch. Zbl. **1927**, II, 1755.
1359) Kohlschütter, Jakober, Z. Elektroch. **33**, 290.
1360) Georgi, Schmieder, in Werkstoffhandbuch, Nichteisenmetalle (Berlin 1927).
1361) Umino, Sci. Rep. Tôhoku Univ. [1] **16**, 593.
1362) Schulze, Z. techn. Phys. **8**, 365.
1363) Kasé, Sci. Rep. Tôhoku [1] **16**, 491.
1364) Sekito, Sci. Rep. Tôhoku [1] **16**, 545.
1365) Adams, J. Washington Acad. Sci. **17**, 529 (1927); Phys. Ber. **9**, 441 (1928).
1366) Simon, Ruhemann, Z. phys. Ch. **129**, 321.
1367) Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Univ. [1] **16**, 321.
1368) Schenck, Krägeloh, Eisenstecken, Z. anorg. Ch. **164**, 313.
1369) Walker, J. phys. Chem. **31**, 961.
1370) Schenck, Juschkewitsch, Z. anorg. Ch. **164**, 323.
1371) I. G. Farbenind., E. P. 267535; Ch. Zbl. **1927**, II, 315.
1372) Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1927.
1373) Mascherpa, Arch. exp. Pathologie u. Pharmakol. **124**, 356.
1374) Tammann, Rienäcker, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1927**, 158; Z. anorg. Ch. **170**, 288.
1375) Lio, Arch. Farmacol. sperim. **43**, 218.
1376) Spacu, Dick, Z. anal. Ch. **71**, 97.
1377) Berg, J. prakt. Ch.[2] **115**, 178, 185 (1927); Z. anal. Ch. **76**, 191 (1929).
1378) Schiffer, Stahl u. Eisen **47**, 1569.
1379) Piorkowski, D.R.P. 440030; Ch. Zbl. **1927**, I, 1708.
1380) Bertrand, Nakamura, C. r. **185**, 321.
1381) Le Goff, C. r. Soc. Biol. **96**, 21, 455.

1382) Hesse, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **122**, 354; Ch. Zbl. **1927**, II, 602.
1383) Wenzl, Papierfabrikant **25**, Sondernummer 76.
1384) Dixon, White, J. chem. Soc. London **1927**, 1469.
1385) Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 743.
1386) Yank, Hawk, J. Am. chem. Soc. **49**, 1454.
1387) Scott, Leech, Ind. engin. Chem. **19**, 170.
1388) Baly, Stephen, Hood, Proc. Roy. Soc. London [A] **116**, 212.
1389) Mellon, Martin, J. phys. Chem. **31**, 161 (1927); **33**, 1931 (1929).
1390) Dreisch, Z. Phys. **40**, 714.
1391) Gróh, Schmid, Z. anorg. Ch. **162**, 321.
1392) Shibata, Inoue, Japan J. Chem. **2**, 109.
1393) Simon, Bl. Soc. Pharm. Bordeaux **65**, 242.
1394) De Boer, Arch. Néerland. Sci. exact nat., Ser. 3 A, **10**, 101; Ch. Zbl. **1927**, I, 2881.
1395) Howell, J. chem. Soc. London **1927**, 158, 2039, 2843.
1396) Hantzsch, Z. anorg. Ch. **166**, 237.
1397) Benrath, Z. anorg. Ch. **163**, 396.
1398) Weiss, C. r. **184**, 417 (1927); Trans. Amer. electroch. Soc. **55** (1929).
1399) W. Biltz, Rahlfs, Z. anorg. Ch. **166**, 351.
1400) Birk, Z. anorg. Ch. **166**, 284.
1401) Wilke-Dörfurt, Balz, Z. anorg. Ch. **159**, 197.
1402) Ferrari, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **6**, 56.
1403) Bruni, Ferrari, Z. phys. Ch. **130**, 488.
1404) Foote, Amer. J. Sci. (Sill.) [5] **13**, 158.
1404a) Leßheim, Meyer, Samuel, Z. anorg. Ch. **165**, 253; Z. Phys. **43**, 199.
1405) Lunde, Z. anorg. Ch. **163**, 345.
1406) Holgersson, Lunds Univ. Årsskr., N. F. Avd. 2, **23**, Nr. 9; Kungl. Fysiograf. Sällsk. Handl., N. F. **38**, 9, 1 (1927); Ch. Zbl. **1929**, I, 372.
1407) Fischbeck, Einecke, Z. anorg. Ch. **167**, 21.
1408) Benedetti-Pichler, Z. anal. Ch. **70**, 257.
1409) Weinland, Effinger, Beck, Arch. Pharm. **265**, 352.
1410) Moles, Crespi, Z. phys. Ch. **130**, 337.
1411) Rakshit, Z. Elektroch. **33**, 578.
1412) Glasstone, Bridgman, Hodgson, J. chem. Soc. London **1927**, 635.
1413) Nieuwenkamp, Z. Phys. **41**, 787.
1414) Rakusin, Brodski, Z. angew. Ch. **40**, 110, 836.
1415) Rabi, Phys. Rev. [2] **29**, 174.
1416) Hassel, Norsk. geol. Tidskr. **9**, Nr. 1.
1417) P. Ch. und N. Rây, Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 37; Ch. Zbl. **1927**, II, 403.
1418) Wilcox, Bailey, J. chem. Soc. London **1927**, 150.
1419) Wanin, Tschernojarowa, J. Russ. phys. chem. Ges. **59**, 891; Ch. Zbl. **1928**, I, 2941.
1420) I. G. Farbenind. E. P. 262075, Am. P. 1637281.
1421) Scholder, Gadenne, Niemann, Ber. chem. Ges. **60**, 1510.
1422) Scholder, Ber. chem. Ges. **60**, 1525.
1423) Scholder, Gadenne, Niemann, Ber. chem. Ges. **60**, 1499.
1424) Hakomori, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 841.
1425) Greig, Am. J. Scil. (Sill.) [5] **13**, 133.
1426) Hassel, Salvesen, Z. phys. Ch. **128**, 345.
1427) Duval, C. r. **184**, 333.
1428) Biltz, Z. anorg. Ch. **164**, 245.
1429) Hieber, Leutert, Ber. chem. Ges. **60**, 2296.
1430) Spacu, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **3**, 285.
1431) Hieber, Leutert, Ber. chem. Ges. **60**, 2310.
1432) Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **3**, 176.
1433) Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **3**, 308.
1434) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **166**, 275.
1435) Schwarz, Tede, Ber. chem. Ges. **60**, 69.
1436) Cambi, Clerici, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **5**, 79.
1437) Rây, Quart. J. Indian chem. Soc. **4**, 324.
1438) Schwarz, Tede, Ber. chem. Ges. **60**, 63.
1439) Veil, C. r. 184, 1124.

1928.

1440) Lloyd, Brown, Bonnell, Jones, J. chem. Soc. London **1928**, 658.
1441) Spacu, Dick, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **4**, 84.

1442) Biltz, Eschweiler, Bodensieck, Z. anorg. Ch. **170**, 161.
1443) Köhler, Z. phys. Ch. **135**, 369.
1444) Inoue, Japan J. Chem. **3**, 131 (1928); Ch. Zbl. **1929** I, 219.
1445) Manchot, Gall, Ber. chem. Ges. **61**, 2393.
1446) Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **4**, 144.
1447) Niggli, Geochemie u. Konstitution der Atomkerne, Fennia 50, Helsingfors 1928.
1448) Schmitz-Dumont, Metallwirtschaft **7**, 831.
1449) Smith, E. P. 298301; Ch. Zbl. **1929**, I, 571.
1450) I. G. Farbenind. E. P. 301342, 296558; D.R.P. 483603; F. P. 650839; Ch. Zbl. **1929**, I, 438, 2345, 2352; II, 3182.
1451) Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **17**, 1157.
1452) I. G. Farbenind., E. P. 293749; Ch. Zbl. **1928**, II, 2059.
1453) Dyson, Chem. Age **19**, Monthly Metallurg. Sect., 33, 41.
1454) Pastorello, Nuovo Cimento (N. S.) **5**, 284.
1455) Harvey, Chem. metallurg. Engin. **35**, 684.
1456) McLennan, Niven, Wilhelm, Phil. Mag. [7] **6**, 672.
1457) Meissner, Phys. Z. **29**, 897.
1458) Welch, Phys. Rev. [2] **32**, 657.
1459) Davies, Proc. Roy. Soc. London [A] **119**, 543.
1460) Bandopadhaya, Proc. Roy. Soc. London [A] **120**, 46.
1461) Aschan, Finska Kemistsamfundets Medd. **37**, 40 (1928); Z. anorg. Ch. **194**, 139 (1930).
1461a) Welo, Phil. Mag. [7] **6**, 481.
1462) U. Hofmann, Ber. chem. Ges. **61**, 1180.
1463) Bahr, Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle **8**, 219.
1464) Hlavica, Brennstoffch. **9**, 229.
1465) Rây, Chattopadhya, Z. anorg. Ch. **169**, 99; Rây, Z. anal. Ch. **86**, 13 (1931).
1466) Roginsky, Schulz, Z. phys. Ch., A **138**, 21.
1467) Kimura, Takewaki, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **9**, 57.
1468) Valouch, Publ. Fac. Sci. Univ. Charles, Prag **1928**, Nr. 82; Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. **3**, 205 (1931).
1469) Chatillon, Ann. de Phys. [10] **9**, 187 (1928); C. r. **176**, 1608 (1923); **181**, 778 (1925); **182**, 765 (1926).
1470) Jellinek, Rudat, Z. anorg. Ch. **175**, 281.
1471) Ferrari, Baroni, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **7**, 848.
1472) Bhatnagar, Mathur, Kapur, Indian J. Phys. **3**, 53; Ch. Zbl. **1929**, I, 26.
1473) Ralston, Wilkinson, J. Am. chem. Soc. **50**, 258.
1474) Osaka, Yaginuma, Bl. chem. Soc. Japan **3**, 4.
1475) Tammannn, Z. anorg. Ch. **174**, 231.
1476) Sorum, J. chem. Education **5**, 1287.
1477) Ferrari, Inganni, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **8**, 238.
1478) Natta, Passerini, Gazz. chim. it. **58**, 597.
1479) Duboin, C. r. **186**, 1133.
1480) Natta, Strada, Gazz. chim. it. **58**, 419.
1481) Tammann, Sworikyn, Z. anorg. Ch. **170**, 62.
1482) Rây, Goswami, Z. anorg. Ch. **168**, 329.
1483) Porter, Festschr. f. V. Goldschmidt, 210, Heidelberg 1928.
1484) Bovis, Ann. de Phys. [10] **10**, 232.
1485) Caven, Johnston, J. chem. Soc. **1928**, 2506; J. Roy. Techn. College **2**, 30 (1929); Ch. Zbl. **1931**, II, 209.
1486) Tutton, Proc. Roy. Soc. London [A] **118**, 367.
1487) P. Ch. u. N. Rây, J. Indian chem. Soc. **5**, 69; Ch. Zbl. **1928**, I, 2589.
1488) Tutton, Proc. Roy. Soc. London [A] **118**, 393.
1489) Scagliarini, Bonini, Gazz. chim. it. **50**, II, 114.
1490) Broch, Z. phys. Ch., B **1**, 409.
1491) de Carli, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **7**, 1033.
1492) Spacu, Voicu, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **4**, 154.
1493) Duboin, C. r. **186**, 762.
1494) Agnew, Analyst **53**, 31.
1495) Rây, Bhar, J. Indian chem. Soc. **5**, 497.
1496) Bose, Phil. Mag. [7] **5**, 1048.
1497) Spacu, Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **4**, 3.
1498) Ripan, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj **4**, 29.
1499) Davis, Logan, J. Am. chem. Soc. **50**, 2493.

1500) Spacu, Dick, Bl. Soc. Stiințe Cluj 4, 110.
1501) Hendricks, Albrecht, Ber. chem. Ges. **61**, 2153.
1502) Ruff, Ascher, Z. angew. Ch. **41**, 737.
1503) Barbieri, Calzolari, Z. anorg. Ch. **170**, 109.
1504) Birk, Z. anorg. Ch. **171**, 372.
1505) Birk, Z. anorg. Ch. **170**, 163, Anm. 2.
1506) I. G. Farbenind., D.R.P. 462 350.
1507) Cernatesco, Vascautanu, Ann. Sci. Univ. Jassy **15**, 69.
1508) Natta, Strada, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **7**, 1024.
1509) Bhattacharya, Dhar, Z. anorg. Ch. **175**, 357.
1510) „Sachtleben" A.G., u. Nitze, D.R.P. 461 898.
1511) Barbieri, Atti Acc. Linc. Rend. [6] 7, 747.
1512) Kitashima, Bl. Inst. phys. chem. Res. [Abstracts] Tokyo, **1**, 100.
1512a) Fichter, Brunner, J. Chem. Soc. **1928**, 1863; Fichter, J. Soc. chem. Ind. Trans. **48**, 356 (1929).
1512b) Bhattacharya, Dhar, Z. anorg. Ch. **176**, 372.
1512c) Schoep, Natuurwet. Tijdschr. **10**, 58.

1929.

1513) Devoto, Guzzi, Gazz. chim. it. **59**, 591.
1514) Ferrari, Giorgi, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **9**, 1134.
1515) Percival, Wardlaw, J. chem. Soc. London **1929**, 1505.
1516) Ferrari, Giorgi, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **10**, 522.
1517) Peyer, Apoth. Ztg. **44**, 334; Ch. Zbl. **1929**, II, 75.
1518) Wagenaar, Pharm. Weekbl. **66**, 773; Ch. Zbl. **1929**, II, 2082.
1519) Martini, Mikrochem. **7**, 30.
1520) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **470**, 255.
1521) Manchot, Lieb. Ann. **470**, 261.
1522) Dorrington, Ward, Analyst **54**, 327.
1523) V. M. Goldschmidt, Stahl und Eisen **49**, 601.
1524) Berg, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, Leipzig 1929.
1525) Schenck, Raub, Z. anorg. Ch. **178**, 225.
1526) Ohne Autor, Metallbörse **19**, 201.
1527) Brewer, Montillon, Trans. Am. electroch. Soc. **55**; Ch. Zbl. **1929**, II, 792.
1528) Allegheny Steel Co., Am. P. 1717468; Ch. Zbl. **1929**, II, 1586.
1529) Wever, Haschimoto, Mitt. Kais. Wilhelm Inst. Eisenforschung **11**, 292.
1530) Emmett, Shultz, J. Am. chem. Soc. **51**, 3249.
1531) Cardwell, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington **15**, 544; Phys. Rev. [2] **38**, 2033 (1931).
1532) Ruff, Müller, Z. angew. Ch. **42**, 807.
1533) Walmsley, Phil. Mag. [7] **7**, 1097.
1534) Kußmann, Scharnow, Z. Phys. **54**, 1.
1535) Maydel, Z. anorg. Ch. **178**, 113.
1536) Coblentz, Stair, Bur. Stand. J. Res. **2**, 343.
1537) Utterback, Phys. Rev. [2] **34**, 785.
1538) Nakaya, Proc. Roy. Soc. London [A] **124**, 616.
1539) Schenck, Wesselkock, Z. anorg. Ch. **184**, 39.
1540) Mittasch, Frankenburger, Z. Elektroch. **35**, 920.
1541) I. G. Farbenind., F. P. 669 421.
1542) Schenck, Klas, Z. anorg. Ch. **178**, 146.
1543) Kodama, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **32**, 4 B, 6 B.
1544) Levi, Padovani, Busi, Atti III. Congr. Naz. Chim. pura appl. Firenze e Toscana **1929**, 718; Ch. Zbl. **1931**, I, 3631.
1545) I. G. Farbenind., E. P. 313 467.
1546) I. G. Farbenind., E. P. 322 284 (1929); D.R.P. 510 302 (1930).
1547) Kl. u. Ka. Waltner, Klin. Wochenschr. **8**, 313, K. Waltner, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **141**, 123; Ch. Zbl. **1929**, I, 2069; II, 594.
1548) Manchot, Davidson, Ber. chem. Ges. **62**, 681.
1549) Gillis, Cuvelier, Natuurwet. Tijdschr. **11**, 20, 163.
1550) Heinz, Z. anal. Ch. **78**, 427.
1551) Rosenblatt, Mordkowitsch, Ukrain. chem. J. **4**, Techn. Teil 1; Ch. Zbl. **1929** II, 2271.
1552) Clawson, Ceramic Ind. **13**, 164; Ch. Zbl. **1929**, II. 1726.
1553) Swiss Jewel Co., F. P. 666 157, 666 159 (1929); Am. P. 1 775 867, 1 775 868, 1 775 869 (1930).

1554) Vorländer, Lainau, J. prakt. Ch. [2] **123**, 351.
1555) Adadurow, Boreskow, J. chem. Ind. (russ.) **6**, 732, 805.
1556) Westinghouse Electric and Mfg. Co., F. P. 37 091 (1929); Ch. Zbl. **1931**, I, 1050.
1557) Tschelinzew, Oel- u. Fett-Ind. (russ.) **1929**, Nr. 5, 49; Ch. Zbl. **1929**, II, 277.
1558) Le Blanc, Möbius, Z. phys. Ch., A **142**, 151.
1559) Roginsky, Sapogenikow, Kutschuenko, Ukrain. chem. J. **4**, 99.
1560) Imperial Chemical Ind., Ltd., Rowell u. Hirst, E. P. 304 350; Ch. Zbl. **1929**, II, 486.
1561) Pawlinowa, Ukrain. chem. J. **4**, 471, 475; Ch. Zbl. **1930**, II, 2881, 2882.
1562) Vaillant, C. r. **189**, 747 (1929); **190**, 170 (1930); **193**, 654 (1931).
1563) Howell, J. chem. Soc. London **1929**, 162.
1564) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **473**, 289.
1565) Ruff, Ascher, Z. anorg. Ch. **183**, 193.
1566) Jellinek, Koop, Z. phys. Ch. A **145**, 305.
1567) Carter, Ind. engin. Chem. **20**, 1195.
1568) N. C. Jones, J. phys. Chem. **33**, 801.
1569) Ferrari, Celeri, Giorgi, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **9**, 782.
1570) Pauling, Proc. Acad. Sci. Washington **15**, 709.
1571) Robinson, J. phys. Chem. **33**, 1193.
1572) Welo, Nature **124**, 575.
1573) Duff, Bills, J. chem. Soc. London **1929**, 411.
1574) Ferrari, Inganni, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **10**, 253.
1575) Stillwell, J. phys. Chem. **33**, 1247.
1576) Katsurai, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **12**, 161.
1577) Natta, Passerini, Gazz. chim. it. **59**, 144.
1578) Holgersson, Karlsson, Z. anorg. Ch. **182**, 255.
1579) Hüttig, Kassler, Z. anorg. Ch. **184**, 279.
1580) Natta, Passerini, Gazz. chim. it. **59**, 280.
1581) Natta, Passerini, Gazz. chim. it. **59**, 620.
1582) Ditmar, Preuße, Gummi-Ztg. **43**, 2749; Ch. Zbl. **1929**, II, 2385.
1583) Veil, C. r. **188**, 330.
1584) Natta, Passerini, Gazz. chim. it. **59**, 129.
1585) Jantsch, Abresch, Z. anorg. Ch. **179**, 345.
1586) Gibson, Driscoll, Jones, J. chem. Soc. London **1929**, 1440.
1587) A. u. H. Benrath, Z. anorg. Ch. **179**, 369.
1588) P. Ch. u. N. Rây, J. Indian chem. Soc. **6**, 27; Ch. Zbl. **1929**, I, 2960.
1589) Ray, Sarkar, Nature **124**, 480.
1590) Ricca, Pirrone, Gazz. chim. it. **59**, 564.
1591) Huff, McCrosky, J. Am. chem. Soc. **51**, 1457.
1592) Viana, Moles, An. Soc. Esp. Fis. Quim. **27**, 157.
1593) Ephraim, Rossetti, Helv. chim. acta **12**, 1025.
1594) Briggs, J. chem. Soc. London **1929**, 242.
1595) de Carli, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **9**, 417.
1596) Ferrari, Colla, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **10**, 594.
1597) Budewig, Keram. Rdsch. **37**, 641; Ch. Zbl. **1929**, II, 3246.
1598) Schall, Thieme-Wiedtmarckter, Z. Elektroch. **35**, 337.
1599) Kranig, Ann. Chim. [10] **11**, 44.
1600) Percival, Wardlaw, J. chem. Soc. London **1929**, 2628.
1601) Wikul, Z. anorg. Ch. **181**, 121.
1602) Ripan, Dima, Bl. Soc. Științe Cluj **4**, 413.
1603) Ripan, Bl. Soc. Științe Cluj **4**, 499.
1604) Percival, Wardlaw, J. chem. Soc. London **1929**, 1317.
1605) Spacu, Dick, Bl. Soc. Științe Cluj **4**, 187.
1606) Spacu, Bl. Soc. Științe Cluj **4**, 210.
1607) Hieber, Ries, Z. anorg. Ch. **180**, 225.
1608) Hieber, Schließmann, Ries, Z. anorg. Ch. **180**, 89.
1609) Hieber, Ries, Z. anorg. Ch. **180**, 105.
1610) Dubský, Brychta, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. **1**, 149.
1611) Fox, J. Oil Colour Chemists Assoc. **12**, 41.
1612) Le Boucher, An. Esp. Fis. Quim. **27**, 145.
1613) Wilke-Dörfurt, Schliephake, Z. anorg. Ch. **183**, 301.
1614) Fischer, Jaenckner, Z. angew. Ch. **42**, 810.
1615) Ruff, Z. angew. Ch. **42**, 807.

1616) Barbieri, Atti Acc. Linc. Rend. [6] 9, 906.
1617) Reihlen, Kummer, Lieb. Ann. **469**, 30.
1618) Wilke-Dörfurt, Niederer, Z. anorg. Ch. **184**, 145.
1619) Hölzl, Meier-Mohar, Viditz, Wien. Monatsh. **52**, 73.
1620) Hölzl, Meier-Mohar, Viditz, Wien. Monatsh. **53/54**, 237.
1621) Holgersson, Karlsson, Z. anorg. Ch. **183**, 384.
1622) Davies, Proc. Roy. Soc. London [A] **124**, 268.
1623) Veil, C. r. **188**, 1293.
1624) Brunner, Helv. chim. acta **12**, 208.
1625) Bonneau, Bl. Soc. chim. France [4] **45**, 798.
1626) Tomula, Suomen Kemistilehti **2**, 72; Ch. Zbl. **1931**, II, 2036.
1627) Mascherpa, Haematologica **10**, Nr. 4; Ch. Zbl. **1931**, I, 1129.
1628) Reihlen, Zimmermann, Lieb. Ann. **475**, 101.
1629) Thilo, Friedrich, Ber. chem. Ges. **62**, 2990.
1630) Michailenko, J. Russ. phys. chem. Ges. **61**, 2253.
1631) L. Wöhler, Berthmann, Ber. chem. Ges. **62**, 2748.
1632) Schachkeldian, J. Russ. phys. chem. Ges. **61**, 2217; Ch. Zbl. **1930**, II, 772.
1633) Meerwein, Bersin, Lieb. Ann. **476**, 113.
1634) Rosenberg, Jusa, Ber. Ukrain. wiss. Forschungsinst. phys. Chem. **2**, 36; Ch. Zbl. **1930**, II, 1844.
1635) Stowell, Redeker, Phys. Rev. [2] **33**, 280.
1636) Rupp, Z. Phys. **58**, 145.
1636a) Caley, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1965.
1636b) Sieverts, Z. Metallkunde **21**, 37.

1930.

1637) Hieber, Mühlbauer, Z. anorg. Ch. **186**, 97.
1638) Bell, Rowlands, Bamford, Thomas, Jones, J. chem. Soc. **1930**, 1927.
1639) Fesefeldt, Z. Phys. **64**, 741.
1640) Glasstone, Speakman, Analyst **55**, 93.
1641) Lieberson, J. Am. chem. Soc. **52**, 464.
1642) Szegö, Ostinelli, Gazz. chim. it. **60**, 946.
1643) Hieber, Ries, Bader, Z. anorg. Ch. **190**, 215.
1644) Kolthoff, Mikroch. **8**, 176.
1645) V. M. Goldschmidt, Naturwiss. **18**, 999.
1646) I. u. W. Noddack, Naturwiss. **18**, 757.
1647) Sonder, Z. anorg. Ch. **192**, 257.
1648) Bertrand, Mokragnatz, Ann. Sci. agronom. Franc. **48**, 491.
1649) Allg. Elektrometallurg. Ges., D.R.P. 504 437; Ch. Zbl. **1930**, II, 2183.
1650) Savelsberg, F. P. 688 491; Ch. Zbl. **1931**, I, 355.
1651) Feigl, Kapulitzas, Z. anal. Ch. **82**, 417.
1652) Hüttig, Kassler, Z. anorg. Ch. **187**, 24.
1653) Hendricks, Jefferson, Shultz, Z. Krist. **73**, 376.
1654) Schulze, Z. Metallkunde **22**, 308.
1655) Osawa, Sci. Rep. Tôhoku Univ. [1] **19**, 109.
1656) Uffelmann, Phil. Mag. [7] **10**, 633.
1657) Ulich, Chemische Thermodynamik, Dresden u. Leipzig 1930, S. 203 ff.
1658) Meißner, Voigt, Ann. Phys. [5] **7**, 761, 892.
1659) Watanabe, Bl. Inst. phys. chem. Res. **9**, 676 (Abstracts dieser Z. **3** (1930), 62).
1660) Emmett, Shultz, J. Am. chem. Soc. **52**, 1782.
1661) Schenck, Z. wiss. Photogr. **29**, 219.
1662) Keunecke, Z. Elektroch. **36**, 690.
1663) Bahr, Jessen, Ber. chem. Ges. **63**, 2226.
1664) Kodama, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **33**, 60 B; Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **12**, 193, 205, 211; **13**, 93.
1665) Smith, Hawk, Golden, J. Am. chem. Soc. **52**, 3221.
1666) Soc. Franc. de Catalyse Généralisée, F. P. 681 958, 37720; Ch. Zbl. **1930**, II, 1770; **1931**, I, 2934.
1667) Commercial Solvents Corp., Am. P. 1 779 676.
1668) Petroleum Maatsch., E. P. 335 551.
1669) I. G. Farbenind., D.R.P. 510 302.
1670) Böttger, Mikrochem., Emich-Festschr., **1930**, 28.
1671) Eegriwe, Z. anal. Ch. **82**, 150.
1672) Malaprade, Bl. Soc. chim. France [4] **47**, 405.

1673) Glasstone, Speakman, Analyst 55, 93.
1674) Pirschle, Jahrb. wissensch. Botanik 72, 335.
1675) Thürmer, Glaser, Glashütte 60, 477.
1676) I. G. Farbenind., F. P. 687 661; Ch. Zbl. 1930, II, 3623.
1677) Charmandarjan, Alexejewa, J. Russ. phys. chem. Ges. 62, 1677; Ch. Zbl. 1931, I, 2577.
1678) Sweeney, Hussey, Ralston, Ind. engin. Chem. 22, 716.
1679) Merck, Wedekind, Z. anorg. Ch. 186, 49.
1680) Merck, Wedekind, Z. anorg. Ch. 192, 113.
1681) Kuentzel, J. Am. chem. Soc. 52, 437, 445.
1682) Campbell, Gray, J. Soc. chem. Ind. 49, Transact. 447, 450.
1683) I. G. Farbenind., F. P. 687773; Ch. Zbl. 1931, I, 1373.
1684) Bobtelsky u. Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. 189, 196, 234, 337; 190, 346; 205, 401.
1685) Adadurow, Deribass, Krajnij, J. angew. Chem. (russ.) 3, 509.
1686) Kato, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. 13, 49.
1687) Koczkás, Z. Phys. 59, 274.
1688) Wood, Phys. Rev. [2] 36, 1421.
1689) Brdička, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. 2, 489, 545.
1690) Bassett, Croucher, J. chem. Soc. 1930, 1784.
1691) Bernard, P. Job, C. r. 190, 186.
1692) Schingnitz, Z. Elektroch. 36, 861.
1693) Bauer, Ann. Phys. [5] 6, 253.
1694) Neuhaus, Chemie d. Erde 5, Linck-Festschr. 554.
1695) Auer, Z. Phys. 66, 224.
1696) Miescher, Helv. phys. acta 3, 93; Diss. Basel (1930).
1697) Meerwein, Sitzungsber. Ges. Bef. Naturw., Marburg 64, 119.
1698) Stelling, Olsson, Z. phys. Ch., B 7, 210.
1699) Ferrari, Inganni, Atti Acc. Linc. Rend [6] 12, 668.
1700) Hüttig, Kaßler, Z. anorg. Ch. 187, 16.
1701) Passerini, Gazz. chim. it. 60, 957.
1702) Lundquist, Z. Phys. 60, 642.
1703) Hackspill, Kieffer, Ann. Chim. [10] 14, 227.
1704) Cantelo, Berger, J. Am. chem. Soc. 52, 2648.
1705) Aschan, Z. anorg. Ch. 194, 139.
1706) Jiménez Herrera, An. Esp. Fis. Quim. 28, 358; Ch. Zbl. 1930, II, 222.
1707) Ferrari, Colla, Atti Acc. Linc. Rend. [6] 11, 755.
1708) Ipatiew, Muromtzew, Ber. chem. Ges. 63, 160.
1709) Rakowski, Peschkowa, U.S.S.R. Sci.-techn. Dpt. Supreme Council Nat. Econ. Nr. 334; Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 9, 81; Ch. Zbl. 1931, I. 2654.
1710) Pearce, Harris, Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24, Sect. III, 145; Ch. Zbl. 1931, II, 1534.
1711) Rây, Nature 126, 310.
1712) Scholder, Linström, Ber. chem. Ges. 63, 2828.
1713) Lange, Müller, Ber. chem. Ges. 63, 1058.
1714) Sarkar, Datta-Ray, J. Indian chem. Soc. 7, 251.
1715) Spacu, Suciu, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj 5, 191.
1716) Spacu, Macarovici, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj 5, 169.
1717) Ripan, Dima, Bl. Soc. Ştiinţe Cluj 5, 220.
1718) Fichter, Goldach, Helv. chim. acta 13, 713.
1719) Yagoda, Partridge, J. Am. chem. Soc. 52, 4857.
1720) Ssergejenko, Ukrain. chem. J. 5, 113.
1721) Duval, C. r. 191, 615.
1722) Ashworth, Proc. phys. Soc. London 42, 449.
1723) Rostkowski, J. Russ. phys. chem. Ges. (russ.) 62, 2061.
1724) Simon, Reetz, Z. anorg. Ch. 194, 89.
1725) Davis, Batchelder, J. Am. chem. Soc. 52, 4069.
1726) Berger, Farbe und Lack 1930, 501, 515, 527.
1727) Beutel, Kutzelnigg, Wien. Monatsh. 56, 184.
1728) Fuseya, Murata, J. phys. Chem. 34, 2001.
1729) Piotrowski, Rev. Médicale Suisse romande 1930, 34.
1730) Fox, Ramage, Nature 126, 682.
1731) Rosenblat, March, Ukrain. chem. J. 5, Techn. Teil 127; Ch. Zbl. 1931, I, 3579
1732) Bertrand, Mokragnatz, Ann. Inst. Pasteur 44, 543.

1733) Ruff, Keim, Z. anorg. Ch. **193**, 176.
1734) Pavolini, Industria chim. **5**, 1107.
1735) Rouyer, Ann. Chim. [10] **13**, 423.
1736) Veil, C. r. **190**, 181.
1737) Wasmuht, Z. angew. Ch. **43**, 98.
1738) Gruetter, Am. P. 1 747 771; Ch. Zbl. **1930**, II, 1809.
1739) Hoes, Helv. chim. acta **13**, 153.
1740) Seyewetz, Brissaud, C. r. **190**, 1131.
1741) Weber, Chem.-Ztg. **54**, 61.
1742) Pascal, Lecuir, C. r. **190**, 784.
1743) Gapon, Bl. Soc. chim. France [4] **47**, 343.
1744) Wilke-Dörfurt, Mureck, Z. anorg. Ch. **184**, 121.
1745) Duparc, Wenger, Urfer, Helv. chim. acta **13**, 650.
1745a) Mellon, Foster, J. phys. Chem. **34**, 963 (1930); Z. anal. Ch. **91**, 112 (1933).
1746) Gleason, Proc. Am. Acad. Sci. **64**, 91.
1747) Richardson, Rao, Proc. Roy. Soc. London [A] **128**, 16.
1748) P. Weiß, J. Phys., Radium [7] **1**, 1.
1749) Roberts, Weale, Phil. Mag. [7] **9**, 361.
1749a) Tananajew, Ukrain. Chem. J. [russ.], wiss. Teil **5**, 87.
1749b) Rosenheim, Z. anorg. Ch. **193**, 73.
1749c) Dupont, Lévy, Allard, C. r. **189**, 920; **190**, 1302; Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 147, 942, 1216 (1930); Bull. Inst. Pin **1931**, 25.
1749d) Bose, Z. Phys. **65**, 677.

1931.

1750) Brode, J. Am. chem. Soc. **53**, 2457.
1751) Feigl, Qual. Analyse m. Hilfe v. Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.
1752) Tomula, Z. anal. Ch. **83**, 6; Acta chemia Finnica Nr. 3—7 (1929).
1753) Ohne Autor, Chem. Ztg. **55**, 566.
1754) Eger, in Engelhardt, Handb. d. techn. Elektrochemie, 1. Bd., 1. Teil, S. 313 (1931); vgl. auch Eger, Chem. Fabrik **1929**, 351.
1755) Rogers, Metals and Aloys **2**, Nr. 1, 9.
1756) W. Biltz, Meisel, Z. anorg. Ch. **198**, 191.
1757) Dehlinger, Z. Phys. **68**, 535.
1758) Wahlin, Phys. Rev. [2] **37**, 467.
1759) Roth, Havekoß, Z. anorg. Ch. **195**, 239.
1760) Fujimura, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **34**, 227 B; Scint. Pap. Inst. phys. chem. Res. **17**, 11.
1761) Zerbe, Chem. Ztg. **55**, 114.
1762) Yamada, Otsuka, Nakamura, Tatebe, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **34**, 135 B.
1763) B. Neumann, Kröger, Iwanowski, Z. Elektroch. **37**, 121.
1764) Pieters, Z. anal. Ch. **85**, 113; Chem. Weekbl. **28**, 250.
1765) Yoshikawa, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **15**, Nr. 304; Bl. Inst. phys. chem. Res. (Abstracts) Tokyo **10**, 43, 45; Bl. chem. Soc. Japan **6**, 106.
1766) Höltje, Z. anorg. Ch. **198**, 287.
1767) Gorter, de Haas, van den Handel, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **34**, 1249, 1254.
1768) Cabrera, Duperier, An. Esp. Fis. Quim. **29**, 5.
1769) Toporescu, C. r. **192**, 280.
1770) Lallemand, C. r. **193**, 1323.
1771) Gorter, Nature **128**, 68.
1772) Bassett, Bedwell, J. chem. Soc. London **1931**, 2479.
1773) v. Wartenberg, Gurr, Z. anorg. Ch. **196**, 374.
1774) Holgersson, Herrlin, Z. anorg. Ch. **198**, 69.
1775) Benrath, Z. anorg. Ch. **202**, 161.
1776) Halla, Mehl, Z. anorg. Ch. **199**, 379.
1777) Cuvelier, Natuurwetensch. Tijdschr. **13**, 75.
1778) Hieber, Appel, Z. anorg. Ch. **196**, 193.
1779) Thilo, Heilborn, Ber. chem. Ges. **64**, 1441.
1780) Walter, Ber. chem. Ges. **64**, 1087.
1781) Ebert, Z. anorg. Ch. **196**, 395.
1782) Czaporowski, Wierciński, Roczniki Chem. **11**, 95; Ch. Zbl. **1931**, I, 2366.
1783) Britton, Dodd, J. chem. Soc. London **1931**, 2332.

1784) Hölzl, Schinko, Wien. Monatsh. **58**, 249.
1785) Rây, Maulik, Z. anorg. Ch. **199**, 353.
1786) Rây, Nature **127**, 856.
1787) Swann, Xanthakos, J. Am. chem. Soc. **53**, 400.
1788) Bhagwat, Dhar, Z. anorg. Ch. **197**, 18.
1789) Tananajew, Wiss. Nachr. Zuckerind. (ukrain.) **11**, Nr. 1/2, 69; Ch. Zbl. **1931**, II, 1885.
1790) Mittasch, Keunecke, Z. phys. Ch., Bodenstein-Festbd. **1931**, 574.
1791) Shoji, Z. Krist. **77**, 381.
1792) Paal, Friederici, Ber. chem. Ges. **64**, 2561.
1793) Spacu, Macarovici, Bl. Soc. Științe Cluj **6**, 95.
1794) Cambi, Szegö, Ber. chem. Ges. **64**, 2591.
1795) Beutel, Kutzelnigg, Monatsh. **58**, 295.
1795a) Schumpelt, Diss. Halle 1931.
1795b) Ruff, Menzel, Z. anorg. allg. Ch. **202**, 49.
1795c) Chemikerfachausschuß d. Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen usw., 2. Aufl., S. 146, Berlin 1931.
1796) F. Fischer, Meyer, Brennstoffch. **12**, 225.
1797) I. G. Farbenind., Am. P. 1 813 478; Ch. Zbl. **1931**, II, 2513.
1798) Neumann, Altmann, Z. Elektroch. **37**, 766.
1799) Wolff, Z. Phys. **70**, 519.
1800) Ketelaar, Nature **128**, 303.
1801) Meyer, Güntherschulze, Z. Phys. **71**, 279.
1802) Bose, Raha, Nature **127**, 520.
1803) Klemm, Jacobi, Tilk, Z. anorg. Ch. **201**, 1.
1804) Brdička, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 396.
1805) Serres, C. r. **193**, 1327.
1806) Ferrari, Colla, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **14**, 435, 511.
1807) Hakomori, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **20**, 736.
1808) Ferrari, Colla, Atti Acc. Linc. Rend. [6] **14**, 511.
1809) Rakusin, Bl. Soc. Chim. France [4] **49**, 1585.
1810) Colley, Amer. J. Botany **18**, 266; Ch. Zbl. **1932**, I, 2726.
1811) Bertrand, Serbescu, Ann. Inst. Pasteur **47**, 451; Bl. Soc. Chim. biol. **13**, 319.
1812) W. Hofmann, Z. Kryst. **78**, 279 (1931); **82**, 323 (1932).
1813) Saslawski, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **1 (63)**, 401; Ch. Zbl. **1932**, I, 2301.
1814) Hoffmann, Bur. Stand. J. Res. **7**, 883.
1815) Remy, Arch. Pharm. **269**, 678.
1816) Westling, Chem. N. **143**, 34.
1817) Dubský, Langer, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk **1931**, Nr. 145, 3; Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 193.
1818) Hámos, Thiessen, Z. Phys. **71**, 442.
1819) Vatter, Z. Phys. **73**, 260.
1820) Samuel, Z. Phys. **70**, 43.
1821) Bersin, Z. anal. Ch. **85**, 428.
1822) Grönwald, E. P. 357 366.
1823) Reiff, Z. anorg. Ch. **202**, 375.
1824) Ten Broeck jr., van der Meulen, J. Am. chem. Soc. **53**, 3596.
1825) Jablczynski, Gutman, Walczuk, Z. anorg. Ch. **202**, 403.
1826) Jaeger, Z. anorg. Ch. **203**, 97.
1827) Krause, Thiel, Z. anorg. Ch. **203**, 120.
1828) Bose, Datta, Nature **128**, 725.
1829) Vojatsakis, Bl. Soc. chim. France [4] **49**, 1029.
1830) Scholder, Haken, Ber. chem. Ges. **64**, 2870.
1831) Woynoff, Chem. Ztg. **55**, 914.
1832) Chaney, Mann, J. phys. Chem. **35**, 2289.
1833) Fujimura, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. **17**, 16.
1834) Röhler, E. P. 355 208.
1835) Briscoe, Robinson, Rudge, J. chem. Soc. London **1931**, 2211.
1836) Foulon, Farbe und Lack **1931**, 381, 398.
1837) Bertrand, Serbescu, C. r. **193**, 128.
1838) Kahanowicz, Orecchioni, Z. Phys. **68**, 126.
1839) Frazer, J. phys. Chem. **35**, 405.

1840) Bhattacharya, Dhar, J. phys. Chem. **35**, 653.
1841) Ohne Autor, Metallbörse **20**, 2358.
1842) Robertson, La Mer, J. phys. Ch. **35**, 1953.
1843) de Haas, Gorter, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **34**, 317.
1844) Banks, Righellato, Davies, Trans. Faraday Soc. **27**, 621.
1845) Rao, Dhar, J. phys. Chem. **35**, 1424.
1846) Gebauer-Fuelneg, Konopatsch, Ind. engin. Chem. **23**, 163.
1847) Scholder, Heckel, Z. anorg. Ch. **198**, 329.
1848) Bose, Raha, Nature **127**, 520.
1849) Paolini, Baj, Gazz. chim. it. **61**, 557.
1850) McGhee, Science **73**, 347.
1851) Niethammer, Botan. Arch. **33**, 41.
1852) Welch, Phys. Rev. [2] **37**, 1707.
1853) Hoekstra, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 339.
1854) Young, Amer. J. Pharmac. **103**, 709.
1855) Serres, Diss. Straßburg 1931; cit. nach Hocart, Serres[1856]).
1856) Hocart, Serres, C. r. **193**, 1180.
1856a) Villard, C. r. **193**, 681.
1856b) Mokragnatz, Bull. Soc. chim. biol. **13**, 61.
1856c) Krauss, Collier, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **162**, 452.
1856d) Payne, Dissert. Univ. Cincinnati 1931.
1856e) Redlich, Naturw. **19**, 251; Redlich, Rosenfeld, Z. phys. Ch. A **155**, 65.
1857) Emmert, J. Assoc. offic. agricult. Chem. **14**, 573.
1857a) Masaki, Bull. chem. Soc. Jap. **6**, 143.
1857b) Schoep, Natuurwet. Tijdschr. **13**, 147.
1857c) Williams, Proc. Soc. ezp. Biol. Med. **28**, 921; Chem. Zbl. **1932**, II, 3738.
1857d) Gorter, Physica **11**, 171.
1857e) de Celis, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **29**, 262; Z. anal. Ch. **89**, 362.
1857f) Brophy, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 3, 363; Z. anal. Ch. **91**, 201.
1857g) Sauciuc, Bulet. Soc. Chim. Romania **13**, 23; Chem. Zbl. **1932**, I, 796.

1932.

1858) Feigl, Fränkel, Ber. chem. Ges. **65**, 539.
1859) Schall, Z. Elektroch. **38**, 27.
1860) Dufraisse, Nakaé, C. r. **194**, 880.
1861) Passerini, Gazz. chim. ital. **62**, 85.
1862) Rakusin, Zbl. Min. Geol., Abt. A, **1932**, 74.
1863) Rây, Z. anorg. Ch. **206**, 209.
1864) Wassermann, Metallwirtschaft **11**, 61.
1865) Schulze, Z. Ver. Dtsch. Ing. **76**, 108.
1866) Serres, Ann. Phys. [10] **17**, 5.
1867) Kröger, Z. anorg. Ch. **205**, 369.
1868) Hedvall, Nilsson, Z. anorg. Ch. **205**, 425.
1869) Linhard, Stephan, Z. anal. Ch. **88**, 16.
1870) Rây, Z. anorg. Ch. **205**, 257.
1871) Ruer, Z. anorg. Ch. **205**, 230.
1872) W. Biltz, Lemke, Z. anorg. Ch. **203**, 330.
1873) Holgersson, Z. anorg. Ch. **204**, 382.
1874) Kailan, Kohberger, Wien. Monatsh. **59**, 16.
1875) Rajvanshi, Dhar, J. phys. Chem. **36**, 567.
1876) Ehrig, Z. anorg. Ch. **206**, 385.
1877) Beck, Z. anorg. Ch. **206**, 416.
1878) Weiser, Milligan, J. phys. Chem. **36**, 722.
1879) Fujimura, J. Soc. chem. Ind. Japan **35**, 179 B.
1880) Denigès, Bull. Soc. Pharmac. Bordeaux **70**, 13.
1881) Gehlen, Ber. chem. Ges. **65**, 1130.
1882) Rohde, Vogt, Z. phys. Ch. B **15**, 353.
1883) Stelling, Z. phys. Ch. B **16**, 303.
1884) Curie, Saddy, C. r. **194**, 2040.
1885) v. Wartenberg, Reusch, Z. anorg. Ch. **207**, 1.
1886) Srebrow, Kolloid-Z. **58**, 298.
1887) Zinzadze, Chim. et Ind. **27**, Sond.-Nr. 3 bis, 841.
1888) Fleury, Courtois, C. r. **194**, 728.
1889) Spacu, Macarovici, Bulet. Soc. Științe Cluj **6**, 401.

1890) Bishop, Lawrenz, Science 75, 264.
1891) Cantelo, Payne, J. phys. Chem. 36, 1045.
1892) Crockford, Brawley, J. phys. Chem. 36, 1594.
1893) Engelder, Miller, J. phys. Chem. 36, 1345.
1894) Engelder, Blumer, J. phys. Chem. 36, 1353.
1895) Gaspar, Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. 30, 398.
1896) Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 209, 204.
1897) Mayr, Feigl, Z. analyt. Chem. 90, 15.
1898) de Sweemer, Natuurwet. Tijdschr. 14, 231.
1898a) Benrath, Thiemann, Z. anorg. allg. Chem. 208, 177.
1898b) Rây, Z. anorg. allg. Chem. 208, 392.
1899) Justh, Korrosion u. Metallschutz 8, 120.
1900) Schulze, Gießerei 19, 187, 226.
1901) Sachs, Z. Metallkunde 24, 241.
1902) Kersten, Physics 2, 274.
1903) Dehlinger, Metall-Wirtschaft 11, 223.
1904) Heymann, Jellinek, Z. phys. Ch. A 160, 34.
1905) Damaschun, Z. phys. Ch. B 16, 81.
1906) Spacu, Macarovici, Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 6, 401.
1906a) Benrath, Z. anorg. allg. Ch. 208, 169.
1906b) F. Fischer, Koch, Brennstoff-Chem. 13, 61.
1906c) Money, Davies, Trans. Faraday Soc. 28, 609.
1906d) Mathieu, C. r. Acad. Sciences 194, 1727.
1907) Greaves-Walker, King, J. Amer. ceram. Soc. 15, 476, Spencer-Strong, King, J. Amer. ceram. Soc. 15, 480, Schwartzwalder, King, J. Amer. ceram. Soc. 15, 483, Spencer-Strong, Lord, King, J. Amer. ceram. Soc. 15, 486.
1908) I. G. Farbenind., E. P. 380 360.
1909) F. Fischer, Roelen, Feisst, Brennstoffch. 13, 461.
1910) Klemm, Schüth, Z. Elektroch. 38, 621.
1911) Fahlenbrach, Ann. Phys. [5] 13, 265.
1912) Deutsche Gold- u. Silberscheideanst. D.R.P. 551 865.
1913) Masaki, Bull. Soc. chem. Japan 7, 188.
1914) Holgersson, Z. anorg. allg. Chem. 204, 382.
1915) Barth, Posnjak, Z. Krist. 82, 325.
1916) Rosenthaler, Chem. Ztg. 56, 441.
1917) Baccaredda, Atti R. Accad. Linc., Rend. [6] 16, 248.
1918) B. Neumann, Glastechn. Ber. 10, 477.
1919) Duff, Steer, J. chem. Soc. London 1932, 2938.
1920) Hieber, Ley, Lieb. Ann. 500, 14.
1921) Lombard, Eichner, Rev. gén. Sci. pures appl. 43, 663.
1922) Wolfkowitsch, Belopolski, Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. [russ.] 5, 529, 552; Chem. Zbl. 1933, I, 3407; Wolfkowitsch, Zirlin, Z. anorg. Ch. 211, 257.
1923) Recoder, Chemia (Rev. Centro Estud. Doctorado Quim.) 9, 31; Chem. Zbl. 1933, I, 2232.
1924) Johnson, Sucksmith, Trans. Faraday Soc. 28, 845.
1925) Thilo, Die Valenz der Metalle Fe Co Ni Cu usw., Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, (N. F.) Heft 13.
1926) Denigès, Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux 70, 179.
1927) Kaßler, Untersuchungsmethoden f. Roheisen, Stahl u. Ferrolegierungen, Stuttgart 1932, S. 5.
1928) Van Vleck, Phys. Rev. [2] 41, 385.
1929) Stoner, Proc. Leeds philos. lit. Soc. 2, 309; Chem. Zbl. 1933, I, 576.
1930) Wrangell, Beutelspacher, Z. anal. Chem. 90, 401.
1931) de Sweemer, Mikrochem. 12, 223.
1932) Foëx, J. Phys. Radium [7] 3, 337.
1933) Hassel, Kringstad, Z. anorg. allg. Chem. 209, 281.
1934) Specchia, Nuovo Cimento 9, 164.
1935) Bassett, Sanderson, J. chem. Soc. London 1932, 1855.
1936) Gorter, Phys. Z. 33, 546 (1932); 34, 462 (1933).
1937) Pascal, Réchid, C. r. Acad. Sci. Paris 194, 762.
1938) Bhatnagar, Kapur, J. Indian chem. Soc. 9, 341.
1939) Bobtelsky, Chajkin, Z. anorg. allg. Chem. 209, 95.
1940) Haß, Jellinek, Z. phys. Chem. A 162, 153.
1941) Britton, Robinson, Trans. Faraday Soc. 28, 531.

1942) v. Wartenberg, Prophet, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 369, 380.
1943) Reiff, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 321.
1944) Dehn, Ballard, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3264.
1945) F. Fischer, Dehn, Sustmann, Ann. Phys. [5] **15**, 109.
1946) Dubský, Dostál, Chem. listy vědu průmysl **26**, 593.
1947) Mazzucchelli, Bacci, Gazz. Chim. Ital. **62**, 764.
1948) Eger, Z. Elektrochem. **38**, 963.
1948a) Krusch, Metallwirtsch. **11**, 202, 215.
1948b) Galle, Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle, in Rassow, Technische Fortschrittsberichte, Bd. XXVII, Dresden und Leipzig, 1932.
1948c) Langer, Diss. Brünn, Deutsche techn. Hochschule 1932.

1933.

1949) de Sweemer, Natuurwet. Tijdschr. **15**, 14.
1950) Cuvelier, Natuurwet. Tijdschr. **15**, 17.
1951) Kurtenacker, Finger, Hey, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 83.
1952) Kurtenacker, Finger, Hey, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 281.
1953) Shibata, Mori, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 305; J. Chem. Soc. Japan **54**, Nr. 1.
1954) Dehlinger, Oßwald, Bumm, Z. Metallkunde **25**, 62.
1955) Job, C. r. Acad. Sci. Paris **196**, 181.
1956) Fahlenbrach, Phys. Z. **34**, 204.
1957) Brode, J. Amer. chem. Soc. **55**, 939.
1958) Danneel, Schlottmann, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 225.
1959) Watanabe, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **20**, Nr. 404/08; Bull. Inst. phys. chem. Res. (Abstr.) Tokyo **12**, 16.
1960) Cantelo, Phifer, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1333.
1961) Bödtker-Naeß, Hassel, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 21.
1962) Rây, Chackrabarty, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 173.
1963) Mercier, C. r. Acad. Sci. Paris **196**, 164.
1964) Pfeiffer, Nakatsuka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 415.
1965) Hayek, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 241.
1966) Hieber, Levy, Z. Elektrochem. **39**, 24, 26.
1967) Klemm, Schüth, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 33.
1968) Schwezow, Tanchilewitsch, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 206.
1969) Ferrari, Colla, Atti R. Accad. Linc. Rend. [6] **17**, 390.
1970) Längauer, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 180.
1971) Winiker, Farbenztg. **38**, 534.
1972) Sieverts, Petzold, Z. anorg. allg. Ch. **212**, 55, 241.
1973) Deines, Christoph, Z. anorg. allg. Ch. **213**, 209.
1974) Nemilow, Z. anorg. allg. Ch. **213**, 283.
1975) Schmidt, Z. phys. Ch. A **165**, 209.
1976) Feitknecht, Helv. chim. Acta **16**, 427.
1977) G. u. P. Spacu, Z. anorg. allg. Ch. **214**, 113.
1978) Scholder, Felsenstein, Weber, Pätsch, Angew. Chem. **46**, 509.
1979) Ripan, Dima, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**, 25.
1980) Johnson, Mead, Trans. Faraday Soc. **29**, 626.
1981) Spacu, Macarovici, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**, 227.
1982) Hölzl, Brell, Schinko, Wien. Monatsh. **62**, 349.
1983) Samuel, Khan, Z. Phys. **84**, 87.
1984) Fujimura, Tsuneoka, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, 22, 189, 198.

Verbindungen und Legierungen von Kobalt mit Metalloiden der 1. bis 6. Gruppe und Metallen

J. Holluta-Brünn

Kobalt und Wasserstoff; Kobalthydride

Absorption, Adsorption, Okklusion: Die Aufnahmefähigkeit von Kobalt für Wasserstoffgas hängt sehr von der Reinheit, Oberflächenbeschaffenheit, Vorbehandlung des Metalles usw. ab. Insbesondere kann ein geringer Oxydgehalt eine hohe Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff vortäuschen. Alle diese Umstände machen es verständlich, daß sich in der Literatur sehr widersprechende Angaben über die Aufnahmefähigkeit des Kobaltmetalles für Wasserstoff finden (vgl. auch S. 180 bei Kobaltmetall).

Nach Neumann und Streintz[80]) vermag ein aus CoO durch Reduktion mit Wasserstoff bei Rotglut gewonnenes Metall 153 Volumina H_2 für 1 Vol. Co aufzunehmen. Das Kobalt übertrifft hiernach alle anderen Metalle mit Ausnahme des Palladiums an Aufnahmevermögen für Wasserstoff. Reduzierte man das reoxydierte Produkt neuerlich in der vorangeführten Art, so wurden nur mehr 59,3 Vol. H_2 zurückgehalten. Sehr hohe Werte für das Absorptionsvermögen stellten auch Troost und Hautefeuille[54a]) an einem pyrophoren Metall fest. Es enthielt nämlich 100 Vol. H_2, und das Absorptionsvermögen veränderte sich im Gegensatz zu den angeführten Beobachtungen auch nach der Oxydation und neuer Reduktion nicht.

Andere Autoren kamen zu viel niedrigeren Werten für die Aufnahmefähigkeit des Kobalts für Wasserstoff. Baxter[110]) fand in einem pyrophoren Metall 48 Vol. H_2, eine Menge, die bei längerer Berührung mit dem Gas bei Zimmertemperatur auf 63 Vol. anstieg. Bei 400—500° mit Wasserstoff reduziertes Oxyd hielt nur 19—21 Vol. H_2 zurück. Nikitin[342]) bestimmte den Wasserstoff durch Evakuieren bei 350°. Für pyrophores Metall konnte er keine übereinstimmenden Werte erhalten. Bei 525—550° aus dem Oxyd durch Reduktion gewonnenes Metall enthielt nur etwa 10 Vol. H_2. Sieverts[153, 203, 203a, 426]) fand in Kobalt, das aus dem Oxyd bei 250—500° gewonnen war, 2,2—4,5 Vol. H_2, bei 600 bis 640° reduziertes Kobalt enthielt nur 0,3 Vol. H_2.

Stark gesintertes oder gar gegossenes Kobalt nimmt bei Raumtemperatur nur unbedeutende Mengen oder gar keinen Wasserstoff auf, auch dann nicht, wenn man es im H_2-Strom erkalten läßt (Troost, Hautefeuille[54a]), Hempel, Thiele[93]), Baxter[110]), Sieverts[153, 203, 203a]), Richards, Baxter[109])).

Eine meßbare Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff erhält das käufliche, stark gesinterte Kobalt nach Sieverts (l. c.) erst bei 700° (0,127 Vol. H_2 pro Vol. Co). Bei 1000° wurde die Aufnahme von 0,430 Vol. H_2 festgestellt.

Glaser[132]) nimmt an, daß der von Kobalt zurückgehaltene Wasserstoff chemisch gebunden sei. Die Versuche der vorstehend genannten Autoren geben

Literatur S. 610.

aber keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Hydriden bei der Aufnahme von Wasserstoffgas durch Kobaltmetall.

Über die Entfernung des okkludierten Wasserstoffs durch Erhitzen im Hochvakuum vgl. Schenck, Wesselkock[418]), Roth, Havekoss[467a]).

Weitere Angaben über die Aufnahmefähigkeit des Kobalts für Wasserstoff sind bei Boettger[50]), Winkler[90]), Copaux[140]), Kurtenacker[210c]), Taylor, Burns[264]) zu finden.

Über die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme bei der Oberflächenveredlung der Metalle vgl. Justh[470]).

Die Aufnahme von Wasserstoff durch elektrolytisch abgeschiedenes Kobalt ist im Abschnitt Kobaltmetall S. 161 behandelt.

Der Einfluß des Druckes (p) auf die Wasserstoffabsorption ist nicht genau untersucht. Nach Sieverts[426]) dürfte aber die bei Eisen und Nickel festgestellte Beziehung zwischen absorbierter Menge L und Gasdruck $L = k\sqrt{p}$ auch für das System Kobalt-Wasserstoff gelten. Vgl. auch Nikitin[342]).

Diffusion von Wasserstoff durch Kobaltmetall: Die Verhältnisse dürften hier ähnlich wie bei Eisen (ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 327) oder Nickel liegen, d. h. elektrolytisch an Kobalt entwickelter Wasserstoff diffundiert durch das Metall (Alexejew, Ssabinina[301])), und molekularer Wasserstoff durchdringt sehr wahrscheinlich erhitztes Kobalt (Sieverts[203])). Nähere Untersuchungen sind bisher nicht ausgeführt worden.

Kobalthydrid, CoH_2, wurde von Weichselfelder und Thiede[318]) durch Eintragen von wasserfreiem Kobalt(II)chlorid in ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung hergestellt. Die Lösung färbt sich tief schwarzbraun und enthält vielleicht Diphenylkobalt, vielleicht auch kolloides Co (s. S. 623). Beim Einleiten von Wasserstoff tritt aber sofort Zersetzung ein, indem sich Benzol bildet und CoH_2 abscheidet. In einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Pyridin verlaufen die Reaktionen gleichartig, jedoch viel langsamer. Sie sind nach 5 Tagen noch nicht beendet.

CoH_2 ist ein schwarzes, an der Luft sehr unbeständiges Pulver, dessen Analyse sich nur durch Zersetzung mit HCl in der Reaktionslösung durchführen ließ: $CoH_2 + 2\,HCl = CoCl_2 + 2\,H_2$.

Kobalt-Bor-Legierungen, Kobaltboride

Kobaltboride hat zuerst Moissan[101]) erhalten, als er ein Gemisch von Kobalt und Bor im Lichtbogenofen oder im gewöhnlichen Windofen erhitzte. Nach Binet du Jassoneix[154]) lassen sich durch Zusammenschmelzen von Kobalt mit Bor in Tiegeln aus geschmolzener Magnesia nur Schmelzen mit höchstens 27% Bor erzielen.

Co_2B erhielt Binet du Jassoneix[154]) durch Erhitzen eines gepreßten, 5% Bor enthaltenden Gemisches beider Elemente auf 1100° bis 1200° im Wasserstoffstrom und Behandeln des Reaktionsgemisches mit heißer Salzsäure. Es verbleiben kleine stahlgraue, glänzende Nadeln. Nach Bjurström[485]) kristallisiert Co_2B raumzentr. tetragonal in der Raumgruppe D_{4h}^{18} mit 4 Molekeln im Elementarkörper, dessen Kanten $a = 5{,}006$ und $c = 4{,}212$ Å sind. Dichte $D_{20°} = 7{,}9$[154]); Magnetismus verschwindet bei 156°[227a]); an feuchter Luft leicht oxydierbar, wird von HNO_3 leicht angegriffen.

CoB gewann Moissan[101]) durch Zusammenschmelzen von Co und B im Lichtbogenofen und durch Erhitzen eines 10% Bor enthaltenden Gemisches der beiden Elemente auf 1100—1200° im Wasserstoffstrom und Behandeln der

Literatur S. 610.

Schmelze mit Salpetersäure 1 : 1. CoB bildet mehrere Millimeter lange Nadeln von etwas größerer Härte als Quarz. CoB kristallisiert nach Bjurström[485]) rhombisch in der Raumgruppe V_h^{16} mit 4 Molekeln im Elementarkörper; Kantenlängen: a = 3,948, b = 5,243, c = 3,037 Å. Magnetisch; unbeständig an feuchter Luft, von Chlor und Brom bei Rotglut angreifbar. Sauerstoff zersetzt bei hoher Temperatur, Schwefeldämpfe wirken bei 700°, Kaliumchlorat und Kaliumnitrat über ihrem Schmelzpunkt ein. Salzsäure reagiert schwach, Salpetersäure stärker, Königswasser sehr stark. Konzentrierte Schwefelsäure liefert beim Erhitzen mit CoB Schwefeldioxyd. Die Dichte dieses Borides ist bei 18° gleich 7,25.

CoB_2 glaubt als borreichste Kobaltverbindung Binet du Jassoneix[154]) hergestellt zu haben. Die Darstellung gelang aus borreicheren Gemischen der beiden Elemente beim Erhitzen im Lichtbogenofen unter Verwendung schwächerer Heizströme. Diese Schmelzen lösen nur wenig Borkarbid auf.

Theoretische Angaben über die Struktur von Kobaltborid, wahrscheinlich CoB, siehe bei Hägg[407]).

Kobaltboride dürften auch in einigen technisch verwendeten Kobaltlegierungen, insbesondere in Hartmetallen vorkommen[493]).

Kobalt-Kohlenstoff-Legierungen, Kobaltkarbide

Unsere Kenntnisse von den Kobaltkarbiden sind noch recht lückenhaft; im reinen Zustande ist bisher keines der beschriebenen Karbide ausreichend charakterisiert. Als Bestandteil von Kobaltkohlenstofflegierungen erhält man Karbide durch Schmelzen von Kobalt in Gegenwart von Kohlenstoff oder auch schon beim gemeinsamen starken Erhitzen, ferner bei Einwirkung kohlehaltiger Gase (CH_4, C_2H_2, CO) auf das Metall.

System Co—C

Beim Glühen von Kobaltoxyd mit Weinstein im Kohletiegel erhielt Thompson[41]) eine magnetische, harte, spröde Legierung mit 4% C, während Rucktäschel[86, 136]) auf diesem Wege nur eine viel kohleärmere, dagegen durch Schmelzen von Co und Ruß im Lichtbogen ein Produkt mit 8,5% C erhalten konnte.

Die erste Untersuchung des Systems Co—C nach neueren Gesichtspunkten erfolgte durch Boecker[211]), der mit Kohlerohrkurzschluß- oder Kryptolöfen arbeitete und Temperaturen mit Thermoelementen bestimmte. Erweitert — besonders nach höheren C-Gehalten und höheren Temperaturen — wurden diese Versuche von Ruff und Keilig[228, 234]), welche im Vakuumkurzschlußofen unter ~ 30 mm Druck die Temperaturen z. T. mit Thermoelement, z. T. mit Wannerpyrometer feststellten. Über die Form des Zustandsdiagrammes unterhalb des eutektischen Punktes haben Schenck und Klas[408]) aus ihren weiter unten besprochenen Untersuchungen über das CH_4-Gleichgewicht an Co einige Schlüsse gezogen.

In der Fig. 144 sind die Ergebnisse der verschiedenen Messungen zusammengefaßt, wobei vornehmlich die Zeichnung von Ruff und Keilig berücksichtigt wurde.

Vom Schmelzpunkt des Co (1478° ± 5) bei A ausgehend scheiden sich bei Zunahme des C-Gehaltes der Schmelze auf AB die Mischkristalle (AE) ab. Der eutektische Punkt B liegt nach Boecker[211]) bei 2,9% C und 1300° (Smp. Co = 1448°), nach Wever und Haschimoto[413]) bei 2,9% C und 1308°, nach Ruff und Keilig dagegen bei 2,4% C. Bei B scheidet sich ein Eutektikum von Mischkristallen und Graphit aus. Von B erstreckt sich nach höheren Temperaturen

Literatur S. 610.

die von Ruff und Keilig ermittelte Löslichkeitslinie des Graphits in Co-Schmelzen BDY. Aus dem Auftreten der starken Wendung bei D schließen Ruff und Keilig auf das Auftreten von Co_3C in der Schmelze, das sich aber bei Abkühlung sehr rasch zersetzt, so daß es im Erstarrungsprodukt nicht mehr nachweisbar ist. Der Endpunkt Y der Linie BDY entspricht dem Siedepunkt (2415°) der unter 30 mm Druck siedenden an C gesättigten Schmelze, aus der ein Dampf mit ~2% C (Z) entweicht; der Siedepunkt des Kobalts (X) wird zu 2375° (30 mm Druck) angenommen.

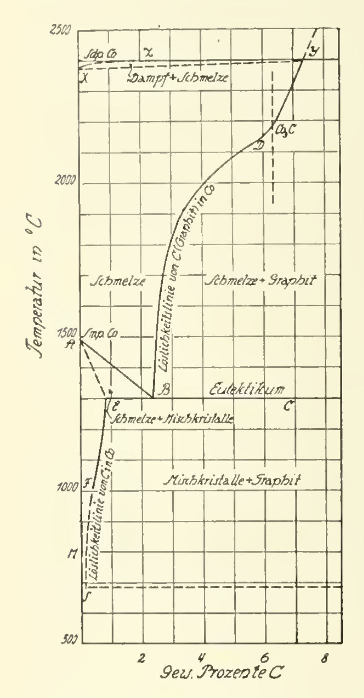


Fig. 144. Zustandsdiagramm des Systems Co—C nach Boecker[211]), Ruff, Keilig [228, 234]) u. Schenck, Klas[408])

Unterhalb der eutektischen Linie EBC wurde von Boecker[211]) gefunden, daß die im Co gelöste Menge C, die bei 1300° im gesättigten Mischkristall 0,82% beträgt (E), entlang EF sich vermindert. Der gestrichelte untere Teil des Diagramms ist von Schenck und Klas[408]) angegeben. Diese glauben nach ihren Untersuchungen am Methangleichgewicht (S. 551) schließen zu können, daß im System Co—C ähnliche Verhältnisse bestehen, wie im System Fe—C (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 475); sie nehmen daher einen eutektoiden Punkt S an, in den die Fortsetzung von EF einmündet und der gleichzeitig der Ausgangspunkt einer Linie SM ist, auf der sich aus dem Mischkristall reines Co abscheiden soll. Da ein Umwandlungspunkt M aber anderweitig nicht bekannt ist, so ist diese Konstruktion als eine vorläufige zu betrachten.

Nach Ruff und Keilig[228, 234]) ist die Bruchfläche der Reguli mit 2,5% C grau und feinkristallinisch; bei hohen C-Gehalten treten Graphitlamellen neben den Mischkristallen auf. Ein Karbid (Co_3C) war nicht festzustellen.

Eutektische Schmelzen dehnen sich nach Honda und anderen[460]) bei der Verfestigung infolge Graphitabscheidung (wegen des größeren spezifischen Volumens von Graphit) aus.

Die Härte (Rockwell) beträgt nach Wever und Haschimoto[413]) (B-Skala):

% C =	0,01	0,76	1,03	2,89
H_R =	90,0	85,1	83,9	23,1

Die Systeme Co—C—H und Co—C—O

Taylor und Burns[264]) haben die Absorption von Kohlenoxyd durch metallisches sauerstofffreies Kobalt (dargestellt durch Reduktion des Oxydes bei 600°) gemessen und eine Aufnahme von 1,55 Vol. Kohlenoxyd bei 25° gefunden. Sauerstoffhaltiges Metall nimmt bei der gleichen Temperatur 7,35 Vol. auf.

Kohlehaltige Gase (CH_4, C_2H_2, CO usw.) können mit Kobalt bei höheren Temperaturen (etwa 200—700°) in verschiedener Weise in Reaktion treten: entweder sie werden katalytisch (unter C-Abscheidung) zersetzt oder sie wirken

kohlend; gewöhnlich werden beide Vorgänge nebeneinander verlaufen. Über die katalytische Wirkung des Kobalts (und des karbidhaltigen Kobalts) ist bereits S. 181 (Metall) berichtet worden. Hier sind nur jene Untersuchungen zu besprechen, die sich mit der Kohleaufnahme und Karbidbildung des Kobalts befassen. Beim Glühen von Co in Methan fand Gard[56]) Gewichtszunahme, aber keine C-Abscheidung (Näheres s. unten). Nach Hodgkinson[250]) wirkt C_2H_2 bereits von 200° an karburierend auf kompaktes Metall (Draht), zugleich wird aber auch freier C abgeschieden; NH_3 verstärkt die Kohleaufnahme.

Zwischen 800° und 900° konnten Tammann, Schönert[279a]) mit Hexan, Heptan oder Fettalkoholen keine Karbidbildung feststellen.

Die vom Standpunkt der *katalytischen CO-Spaltung* vielfach untersuchte Reaktion zwischen CO und Kobalt (vgl. S. 182) ist von Fischer und Bahr[348]) für 275° so gedeutet worden, daß sich primär ein instabiles Karbid Co_3C_2 bildet, welches dann in Co_3C und C weiter zerfällt; später haben Bahr und Jessen[432]) diese Ansicht nicht aufrecht erhalten und gezeigt, daß bei 225° fein verteiltes Co durch CO in Co_2C übergeführt wird. Oberhalb 225° wird — wegen der Unbeständigkeit des Co_2C — vom Co um so weniger C aufgenommen, je höher die Temperatur ist. Der Karbidkohlenstoff läßt sich bereits bei 240—250° durch H_2 als CH_4 abspalten, während freier Kohlenstoff erst oberhalb 400° CH_4 liefert.

Die Beziehungen zwischen der *katalytischen Methanspaltung* an Kobalt ($CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$) (1) und der kohlenden Wirkung ($CH_4 + nCo = Co_nC + 2\,H_2$) (2) sind von Schenck, Krägeloh, Eisenstecken[349]) zwischen 350° und 760° und Schenck und Klas[408]) von 680—900° durch Untersuchung des Gleichgewichtes der Methanspaltung über Kobalt behandelt worden. Ganz ebenso wie beim Eisen (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2 A 474) ergab sich (vgl. Fig. 145), daß man bei hinreichend vorsichtiger Arbeitsweise 2 Gleichgewichtslinien erhält, von denen die eine (1) der Reaktion 1 entspricht und mit der analogen Kurve für Fe übereinstimmt, während die andere (2) die Gleichgewichte der Reaktion 2 wiedergibt. Bei S′ (695°) schneiden sich beide Kurven. Außerdem tritt ganz dicht unterhalb dieses Schnittpunktes (bei S) eine Teilung von Kurve 2 in die Äste 2a und 2b ein; für 2a ist Kobaltkarbid oder ein an diesem gesättigter Mischkristall Bodenkörper (Fig. 144, Kurve SF), für 2a ist ein C-armer, an Metall gesättigter Mischkristall (Fig. 144, Kurve SM) Bodenkörper. Die zwischen 2a und 2b liegenden Methankonzentrationen entsprechen Mischkristallen mit veränderlichem C-Gehalt. Auf Grund dieser Beobachtungen ist das Zustandsdiagramm der Co—C-Legierungen zwischen 1000° und 700° ergänzt worden, doch ist diese Darstellung durch andere Grundlagen noch nicht gesichert. Die Bildungswärme des bei Zementierung durch Methan entstehenden Karbids (unbekannter Zusammensetzung) berechnete Schenck[349]) zu —11,3 kcal. Über die Gleichgewichte der CO-Spaltung ($2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$) über Kobalt vgl. gleichfalls Schenck[349]).

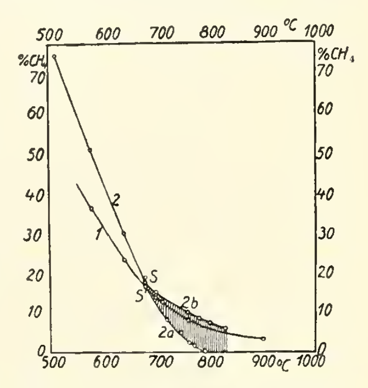


Fig. 145. Isobaren der Methanspaltung an Kobalt nach Schenck, Klas[408])

Einzelne Kobaltkarbide

Co_3C (6,37% C) — ein Analogon des Fe_3C — soll nach Ruff und Keilig [228, 234]) wesentlicher Bestandteil C-reicher Kobaltschmelzen oberhalb 2000°

Literatur S. 610.

sein (vgl. Fig. 144 und S.550); es zerfällt aber beim Abkühlen schnell, so daß es in denselben Legierungen, auch nach Abschrecken nicht nachweisbar ist. Co_3C wurde auch von Fischer und Bahr[348]) als Zerfallsprodukt von Co_3C_2 (s. dieses) angenommen.

Co_2C (9,25% C) bildet sich nach Bahr und Jessen[432]), wenn feinverteiltes Kobalt bei höchstens 225° mit CO behandelt wird; der Zerfall des CO erfolgt nur solange, bis 9,2% C aufgenommen sind; das Karbid selbst katalysiert den CO-Zerfall nicht; es zerfällt oberhalb 225° unter C-Abscheidung; bei höherer Temperatur nimmt Kobalt im allgemeinen aus CO weniger karbidischen Kohlenstoff auf, nur wenn man zuerst bei $\sim$225° bis etwa 3—8% C zementiert und dann bei 280—300° weiter CO einwirken läßt, gelangt man wieder zu Co_2C, doch sind dann meist erhebliche Mengen freien Kohlenstoffs darin enthalten.

Co_3C_2 (11,93% C) haben Fischer und Bahr[348]) als Primärprodukt der Einwirkung von CO auf feinverteiltes Kobalt angenommen; Co_3C_2 soll bei 270° langsam in Co_3C und C zerfallen; diese Auffassung ist von Bahr und Jessen[432]) widerlegt worden (s. Co_2C). Die bei Einwirkung von CO auf Kobalt entstehenden Karbide sollen nach F. Fischer und Tropsch[319]) für die direkte Synthese der Erdölkohlenwasserstoffe bei gewöhnlichem Druck von Bedeutung sein.

CoC_2 (28,9% C), das Acetylid des Kobalts, entsteht nach Durand[289]) bei Einwirkung von Calciumkarbid auf wäßrige Kobaltsalzlösung als Niederschlag; gleichzeitig ausfallendes $Ca(OH)_2$ und $Co(OH)_2$ werden gelöst. CoC_2 ist gegen Luft und Wasser beständig und gibt mit Säuren Acetylen. Analyse fehlt. — Ein von Eidmann[113]) als CoC_2 bezeichnetes Produkt, aus $Co(CN)_2$ und Mg beim Erhitzen entstehend, hat zu dem ersten Präparat jedenfalls keine Beziehungen.

Kobaltkarbonyle

Erst verhältnismäßig lange Zeit nach der Auffindung des ersten Metallkarbonyles, des Nickeltetrakarbonyles, durch Mond im Jahre 1890, gelang die Darstellung des Kobalttetrakarbonyles, die ebenfalls im Laboratorium Monds, von L. Mond, Hirtz und Cowap[165, 190]) erfolgte. Während in der folgenden Zeit die Karbonyle des Nickels und Eisens Gegenstand eines eingehenden Studiums verschiedener Forscher wurden, trifft dies für die Kobaltkarbonyle nicht zu. Dies hängt zunächst mit den Schwierigkeiten überhaupt zusammen, welche sich der Reindarstellung solcher Verbindungen entgegenstellen, und hat zum anderen seinen Grund darin, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu denen der erwähnten Metalle keinerlei technisches Interesse erregten. Erst im letzten Jahrzehnt begann man sich im Zusammenhange mit Versuchen über die Gewinnung von Metallen aus den Erzen über ihre Karbonyle für die Kobaltverbindungen dieser Art zu interessieren, deren Darstellung dann auch Gegenstand einer Reihe von Patenten, hauptsächlich der I. G. Farbenindustrie-A.G. wurde. Besondere technische Bedeutung haben aber die Kobaltkarbonyle bis auf den heutigen Tag nicht erlangt. Vgl. die Übersicht von R. L. Mond[448a]).

Kobalttetrakarbonyl, $[Co(CO)_4]_2$. Mond, Hirtz und Cowap[165, 190]) behandelten fein verteiltes Kobalt (aus sehr reinem, bei 300° mit H_2 reduziertem CoO) in besonderen Apparaten bei 150—220° mit Kohlenoxydgas unter einem Druck von 30—250 Atm. Es entstanden orangefarbene durchsichtige Kristalle von der Dichte 1,73 bei 18° und dem Schmelzpunkt 51°. Dampfdruck bei 15°: 0,072 mm Hg[165, 190]). Wahrscheinlich schwach diamagnetisch (Reiff[467])). $Co(CO)_4$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff, Diäthyläther, Äthylalkohol, Benzol und flüssigem Nickel- und Eisenkarbonyl. Molekular-

Literatur S. 610.

gewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ergaben die Formel $[Co(CO)_4]_2$. In H_2 oder CO ist $Co(CO)_4$ haltbar; an Luft zersetzt es sich schnell, wobei ein violettes bas. Karbonat entsteht. Dicht oberhalb des Schmelzpunktes bis $\sim 60^0$ erfolgt Zerfall zu CO und $Co(CO)_3$ (s. dieses); bei $\sim 100^0$ findet vollständiger Zerfall in 4 CO und Co statt[165, 190]. Verd. HCl und H_2SO_4 greifen langsam an[190], wobei neben wenig $Co^{\cdot\cdot}$ andere Carbonyle gebildet werden[468]. Gegen oxydierende Säuren ist die Verbindung nicht beständig, wird auch durch sonstige Oxydationsmittel wie Chlor und Brom angegriffen und nach Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468] von Halogenen quantitativ unter Kohlenoxydentbindung zersetzt. Verhalten gegen NO, Alkohole, Pyridin s. unten.

Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468] geben für das Kobalttetrakarbonyl nachstehende Formeln als möglich an:

I. $(CO)_4Co(CO)Co(CO)_3$ II. $(CO)_3Co(CO)_2Co(CO)_3$ III. $(CO)_3Co(CO)_3Co(CO)_2$

Andere formal mögliche Konstitutionen (vgl. [334a]) sind mit dem Diamagnetismus des Kobalttetrakarbonyls, der auf die Ausbildung symmetrischer Elektronensysteme von 18 oder 16 Elektronen zwischen den Kobaltatomen und den Kohlenoxydmolekülen hinweist, kaum vereinbar. Eine der Formel II entsprechende Konstitution wurde auch von Mond[304] angenommen.

Das Molvolumen des Kobalttetrakarbonyls berechnen Hieber, Ries und Bader[433] zu 197,6, das Kohlenoxydvolum in dieser Verbindung mit 23, in guter Übereinstimmung mit dem nach der Lorenzschen Formel aus Dichtemessungen in flüssigem Kohlenoxyd und aus den kritischen Daten berechneten Wert; vgl. auch Moles[306].

Kobalttrikarbonyl, $[Co(CO)_3]_4$, entsteht durch Erhitzen von $Co(CO)_4$ unter Luftabschluß über seinen Schmelzpunkt, wobei zwischen 52 und 60^0 rasch ein Viertel des CO-Gehaltes abgegeben wird. Kobalttrikarbonyl bildet pechschwarze Kristalle, die in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind. Dieser Umstand und die leichte Zersetzbarkeit erschweren nach Mond, Hirtz und Cowap[165, 190, 409] eine Bestimmung seines Molekulargewichtes.

Es gelang jedoch Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468] mit Eisenpentakarbonyl als Lösungsmittel festzustellen, daß das Kobalttrikarbonyl als $[Co(CO)_3]_4$ zu betrachten ist.

Über Struktur und Stellung der beiden Kobaltkarbonyle zwischen den Eisen- und Nickelkarbonylen siehe Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468] und Reiff[467].

Technische Anwendungen der Kobaltkarbonyle

Beim Erhitzen mit Wasserstoff werden die Karbonyle des Kobalts nach der Gleichung:

$$Co(CO)_x + 3x\,H_2 = Co + xCH_4 + x\,H_2O$$

zersetzt. I. G. Farben-Ind. A.G.[357].

Um aus Gemischen, die CO-bindende Metalle oder deren Oxyde enthalten, die Metalle getrennt zu gewinnen, läßt man nach Patenten der I. G. Farbenindustrie-A.G.[350, 351] bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck CO einwirken und trennt das entstehende Carbonylgemisch durch Destillation oder dergleichen; auch kann durch stufenweise Steigerung von Druck und Temperatur bereits bei der Bildung der Karbonyle eine Trennung erreicht werden. Da die Karbonylbildung durch passivierende Gase (O_2, H_2O, CO_2) stark gehemmt wird, so ist ein hoher Reinheitsgrad des CO erforderlich (I. G. Farben-Ind.[352, 353]).

Literatur S. 610.

Weitere Angaben über die Behandlung der Ausgangsprodukte, Fabrikationsdetails, Apparatur, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der hergestellten Produkte, Trennung derselben voneinander u. dgl. enthalten zahlreiche Patentschriften hauptsächlich der I. G. Farbenind.-A.G.[320, 322, 355, 356, 357, 377, 378, 379, 396, 410]).

Über die Verwendung von Kobaltkarbonylen bei der Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen siehe I. G. Farbenind.-A.G.[423]).

Einen Weg zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff, Wassergas, Äthan oder Kohlenoxyd, bei welchem Kobaltkarbonyle gebildet und wieder zersetzt werden, schlägt Fohlen[380]) vor.

Substitutionsprodukte der Kobaltkarbonyle

$Co_2(CO)_5CH_3OH$ erhielten Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468]) beim Erwärmen der tiefroten Lösung von $Co(CO)_4$ in Methylalkohol bis zum Aufhören der Gasentwicklung nach Filtration und Eindunsten im Vakuum als schwarzglänzendes, feinkristallines, pyrophores Pulver; in CH_3OH und den meisten organischen Flüssigkeiten unlöslich, aber in Eisessig leicht löslich. Bei Zersetzung mit verd. H_2SO_4 sind nur $\sim 22\%$ des Kobalts als $Co^{\cdot\cdot}$ vorhanden, der Rest als Karbonyl.

$Co_2(CO)_5(C_2H_5OH)_{1,5}$ entspricht nach Darstellung und Eigenschaften der Methylalkoholverbindung[468]).

$Co_2(CO)_5(C_5H_5N)_4$ entsteht nach Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468]), wenn man auf 3—4 g Kobalttetrakarbonyl unter Beobachtung der beim Arbeiten mit Karbonylen notwendigen Vorsichtsmaßnahmen 8 g Pyridin einwirken läßt und eindunstet. Ockergelbes, sehr pyrophores, feinkristallinisches Pulver, leicht und ohne Zersetzung löslich in Pyridin und Eisessig, unlöslich in sonstigen organischen Lösungsmitteln.

Phenanthrolinverbindung $Co(CO)_3(C_{12}H_8N_2)$ kristallisiert nach Hieber, Mühlbauer und Ehmann[468]) bei gewöhnlicher Temperatur aus einer unter Stickstoff frisch bereiteten Lösung von Kobalttetrakarbonyl in Methylalkohol, welche mit einer methylalkoholischen Lösung von o-Phenanthrolin zusammengebracht wird. Glänzende, gelbbraune Nadeln und Prismen, die an der Luft relativ beständig sind. Im allgemeinen unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Pyridin und Azeton.

Eine o-Phenanthrolinverbindung mit 2,5 Molen CO/Co erhielten die letztgenannten Autoren durch Umsetzung von $Co_2(CO)_5Pyr_4$ mit o-Phenanthrolin in Pyridinlösung als nicht einheitlich zusammengesetzte tiefbraune Substanz mit wechselndem Gehalt an Kristallpyridin.

Kobaltaminokarbonylverbindungen werden nach Standard Oil Comp. of California[373]) aus Kobaltkarbonylen und aliphatischen oder aromatischen Aminen erhalten. Sie finden Anwendung als Antiklopfmittel.

Kobalt-nitrosyl-karbonyle

Kobaltnitrosotrikarbonyl, $Co(CO)_3NO$, erhält man nach Mond und Wallis[274]), wenn man reines trockenes NO über Kobalttrikarbonyl bei 40° leitet. Das gleiche Produkt entsteht auch beim Einleiten von NO in eine Lösung von Kobalttetrakarbonyl in Azeton. Rote, bewegliche Flüssigkeit mit rotem Dampf. Sie läßt sich leicht reinigen und im NO-Strom destillieren. Dichte bei 14° 1,5126; Schmelzpunkt —1,05°, Siedepunkt bei 761 mm Druck: 78,6°. Die Dampfspannung zeigt folgende Tabelle.

Literatur S. 610.

Tabelle 183

Dampfspannung von $Co(CO)_3NO$

Temperatur:	14°	23°	36°	45°	56°	66°
Dampfspannung in mm:	76	100	171	251	361	517

Die diamagnetische Massensuszeptibilität beträgt nach Reiff[467]) bei gewöhnlicher Temperatur $-0{,}266 \cdot 10^{-6}$. Unter Wasser ist $Co(NO)(CO)_3$, welches oberhalb 66° NO abgibt und sich dabei in Kobalttrikarbonyl verwandelt, bemerkenswert beständig. Es ist in allen Verhältnissen mit Äthylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform usw. mischbar.

$Co_2(CO)(NO)_2Py_2$ erhielten Hieber und Anderson[482]) bei längerer Behandlung von $Co(CO)_3NO$ mit Pyridin als schwarzes sehr luftempfindliches Kristallpulver.

$Co(CO)_2(NO) \cdot C_{12}H_8N_2$ entsteht[482]) bei Behandlung von $Co(CO)_3(NO)$ mit o-Phenanthrolin in Benzol oder Methanol als ziemlich beständiges mikrokristallines braunes Pulver.

$Co(CO)(NO) \cdot C_{12}H_8N_2$ kann aus $Co(CO)_3(NO)$ in Pyridin bei Zusatz pyridinischer o-Phenanthrolinlösung in schwarzen, stahlblau schimmernden Nädelchen erhalten werden; gegen Luft und Säuren ziemlich beständig (Hieber, Anderson[482])).

Kobalttrinitrosyl wird als flüchtige rotbraune Verbindung von Hieber und Anderson[482]) erwähnt, ist aber noch nicht näher beschrieben.

Kobalt-Silicium-Legierungen und Kobaltsilicide

Die erste Andeutung von der Existenz der Kobaltsiliciumverbindung findet sich bei Winkler[42]). Legierungen mit 2—20% sind von Rucktäschel[86]) und Vigouroux[95, 102, 103, 147]) aus den Komponenten erhalten worden. Matignon[114]) und Matignon, Trannoy[145]) haben Legierungen nach dem aluminothermischen Verfahren aus CoO und SiO_2 gewonnen. Nach Baraduc-Muller[191]) wurden Silicide oder Karbosilicide durch Erhitzen von CoO mit SiC unter Zusatz von Flußmitteln erschmolzen. Mehr oder weniger reine Silicide des Kobalts sind von Vigouroux, Lebeau (Literatur s. unten) und anderen isoliert worden.

Das System Co—Si

Eine systematische Untersuchung des Systems Co—Si ist von Lewkonja[166]) durchgeführt worden. Er schmolz die Elemente in einem Porzellanrohr (elektr. Ofen) unter H_2 zusammen, dann wurde H_2 durch N_2 ersetzt, das Thermoelement eingeführt und die Abkühlungskurve aufgenommen. Für Abbrand und Verschlackung wurden Korrekturen nach Analysen der erstarrten Legierungen angebracht. Die Untersuchung des Kleingefüges und der magnetischen Eigenschaften ergänzten die Aussagen der thermischen Analyse. Fig. 146 gibt das Zustandsdiagramm der Co—Si-Legierungen wieder. Von Guertler[218]) ist diese Darstellung in einigen Punkten abgeändert worden.

Der Schmelzpunkt des Kobalts wurde von Lewkonja[166]) zu 1446° angenommen; da er tatsächlich bei 1478° liegt, so sind alle anderen Temperaturangaben entsprechend zu verbessern.

Erstarrungslinien (*primäre Kristallisation*). Die ausgezeichneten Punkte der Erstarrungslinien sind in Tab. 184 zusammengestellt.

Literatur S. 610.

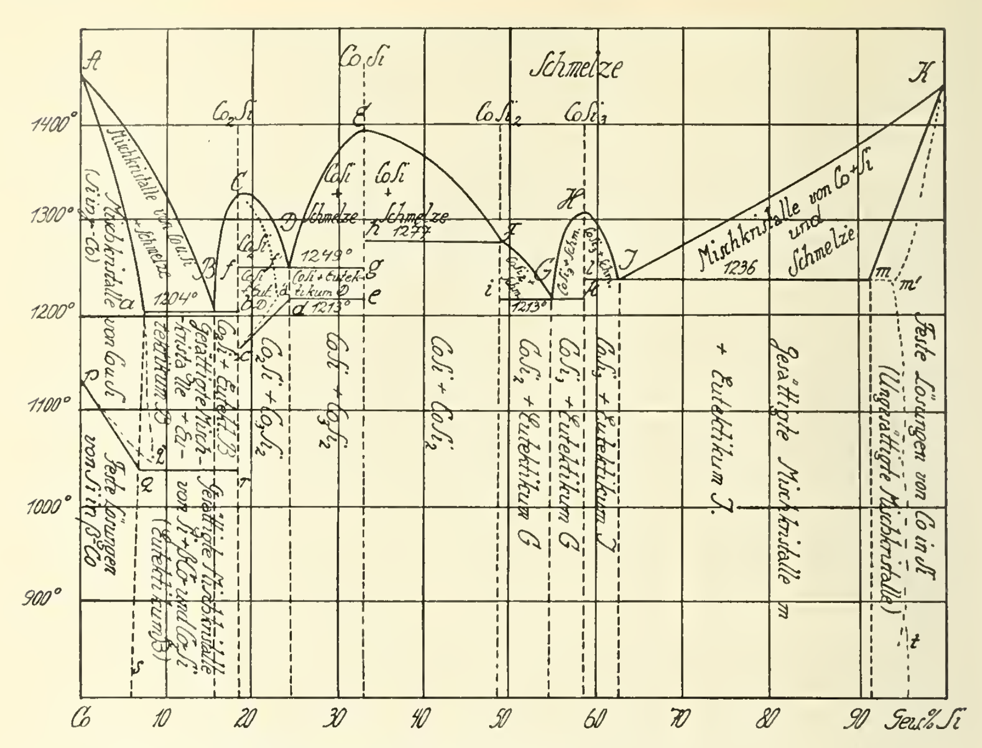


Fig. 146. Zustandsdiagramm des Systems Co—Si nach Lewkonja[166]). (Die gestrichelten Linien pq'a, Cf'd'c und Km't sind Abänderungen nach Guertler[218])).

Tabelle 184

% Si	Temp. °C	Bezeichnung des Punktes	% Si	Temp. °C	Bezeichnung des Punktes
15	1204	B Eutekt. M_1 + Co_2Si	49	1277	F Uwp. CoSi ⇄ $CoSi_2$
19,5	1327	C Max., Smp. Co_2Si	54,3	1213	G Eutekt. $CoSi_2$ + $CoSi_3$
25,5	1249	D Eutekt. Co_2Si + CoSi	59,1	1310	H Max., Smp. $CoSi_3$
32,5	1395	E Max., Smp. CoSi	62	1236	J Eutekt. $CoSi_3$ + M_2

(M = Mischkristalle)

Der *Verlauf der Erstarrung* der Co—Si-Schmelzen ergibt sich eindeutig aus Fig. 146. Mischkristallreihen in größerem Umfang treten nur bei den Komponenten des Systems auf: Co nimmt bei ~ 1200° höchstens 7,5% Si (Punkt a) auf, während die gesättigte Lösung von Co in Si bei 1236° 9% Co (Punkt m) enthält. Die Zusammensetzung der Verbindungen Co_2Si, CoSi und $CoSi_3$ ergibt sich daraus, daß der stöchiometrische Si-Gehalt dieser Verbindungen (gestrichelte Vertikale Cfb, Ehg, Hlk), sowohl mit den Schmelzpunktsmaximis zusammenfällt, wie auch mit den Konzentrationen, bei denen der Wärmeeffekt der eutektischen Kristallisation = 0 wird (Endpunkte der Horizontalen durch die eutektischen Temperaturen).

Bei Abkühlung der zwischen E und F liegenden Schmelzen tritt bei 1277° ein erheblicher Wärmeeffekt auf; im peritektischen Punkt F erfolgt zwischen den bereits ausgeschiedenen Kristallen und der Schmelze eine Reaktion und

zwar CoSi + Schmelze = $CoSi_2$, weil die Wärmetönung von 1277° bei der Ordinate F (48,9% Si) — entsprechend $CoSi_2$ (48,8% Si) — einen Höchstwert erreicht. Entlang FG kristallisiert dann $CoSi_2$, dessen Schmelzpunkt „verdeckt" ist, aber sehr nahe von F liegt.

Umwandlungen der festen Phasen (sekundäre Kristallisationen). Der siliciumarme Kobaltmischkristall a ändert seine Zusammensetzung bei abnehmender Temperatur entlang aqs von etwa 7,5% bis etwa 5% Si, doch ist die letzte Zahl unsicher. Die Kurve pqr entspricht dem Auftreten des Ferromagnetismus (bei Abkühlung); eine Phasenumwandlung ist damit (nach der herrschenden Auffassung S. 96) nicht verbunden; vgl. hierzu Tammann[182]). Die bei tieferen Temperaturen auftretende Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$-Co (etwa 500°) ist in der Fig. 146 nicht berücksichtigt.

In dem Konzentrationsgebiet zwischen C (19% Si) und E (32% Si) tritt eine Wärmetönung bei den Temperaturen der Kurve cde auf. In Verbindung mit den Kleingefügebeobachtungen, die bei langsamer Abkühlung unterhalb cde eine neue Kristallart (orientierte, lange, glänzende Nadeln) zeigen, wird von Lewkonja auf cde eine Reaktion Co_2Si + CoSi → Co_3Si_2 angenommen und auch Baraduc-Muller[191]) schließt sich dieser Auffassung an, die jedoch von Guertler[218]) abgelehnt wird, der zwar das Auftreten von Co_3Si_2 nicht bestreitet, dessen Bildung aber anders formuliert wissen will. Ob sich die Konzentration der kobaltarmen Siliciummischkristalle mit der Temperatur ändert, ist nicht bekannt; Guertler nimmt eine Abnahme des Co-Gehaltes an (Linie m't in Fig. 146).

Verhalten und technische Verwendung der Co—Si-Legierungen. Über die Analyse der Co—Si-Legierungen hat Sanfourche[253]) nähere Angaben gemacht.

Farbe, Dichte, chemisches Verhalten sind den Angaben bei den einzelnen Siliciden zu entnehmen. Vergleichende Untersuchungen über die chemische und elektrochemische Widerstandsfähigkeit der Legierungen hat Jenge[261]) ausgeführt. Er stellte fest, daß Legierungen im Gebiet Co_2Si bis Co_3Si_2 von verdünnten Säuren angegriffen werden; CoSi und alle Si-reicheren werden von verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur überhaupt nicht, bei Siedetemperatur nur wenig gelöst. Gegen NaOH (10%) besteht gleichfalls bei Raumtemperatur eine scharfe Einwirkungsgrenze: $CoSi_2$, Co_3Si_2, CoSi, Co_2Si sind unangreifbar, während die Si-reicheren gelöst werden.

Ganz ähnliche scharfe Einwirkungsgrenzen bestehen, wenn man die Legierungen als Anoden in verschiedenen Elektrolytlösungen (Stromdichte 0,2 A/cm^2) polarisiert. Von Cl′, Br′, J′, SO_4'' und NO_3' werden die Legierungen bis 32% Si (CoSi) leicht angegriffen; oberhalb 33,4% Si wirken Cl′, Br′, J′ nur schwach, SO_4'' und NO_3' überhaupt nicht mehr. Diese plötzliche Änderung erfolgt also, wenn kein Strukturelement mehr vorhanden ist, das weniger Si enthält als CoSi. — Fluorhaltige Ionen greifen jedoch alle Legierungen an.

Die technische Verwendung der Kobaltsiliciumlegierungen wird in der Patentliteratur mehrfach erwähnt. Über vergütbare Be-haltige Co-Si-legierungen mit anderen Metallen, die Co und Si in stöchiometrischem Verhältnis (?) enthalten s. [476]). Vgl. auch [474, 493]). Die Chile Explor. Comp.[257]) verwendet Anoden aus Co und Si, die von NO_3' und Cl′ im Elektrolyten nicht angegriffen werden.

In der Eisenmetallurgie sollen Co—Si-Legierungen als Zusätze zu Eisenbädern für verschiedenartige Zwecke Verwendung finden (Doeblin[305b, 333])).

Über Kobaltcarbosilicide vgl. Rucktäschel[86]), Hempel, Rucktäschel[136]) und Baraduc-Muller[167, 183]).

Literatur S. 610.

Die einzelnen Kobaltsilicide

Durch das oben besprochene Zustandsdiagramm ist die Darstellung der einzelnen Kobaltsilicide aus den Komponenten grundsätzlich festgelegt; daneben haben die älteren Verfahren, die aus heterogenen Legierungen durch chemische Agentien einzelne Bestandteile zu isolieren versuchten, nur geringe Bedeutung.

Co_2Si (vgl. Fig. 146, Kurve BCD) erhielt Vigouroux[95, 103, 147]) beim Erhitzen von 1 Teil Silicium mit 9 Teilen Kobalt im Lichtbogenofen im Kohletiegel, sowie bei 1200—1300° aus Kobalt und $SiCl_4$; das entstehende $CoCl_2$ verflüchtigt sich; das Kobalt hat 19—20% Si aufgenommen. Das stahlgraue metallische Produkt hat D (17°) = 7,1; Schmelzpunkt s. Tab. 184 und Fig. 146. Fluor greift bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung an. Chlor wirkt erst bei Rotglut ein, ebenso Sauerstoff und trockener Fluorwasserstoff. Königswasser und wäßrige Fluorwasserstoffsäure greifen rasch und leicht an, die übrigen Säuren wirken langsam ein. Geschmolzene Alkalicarbonate oder -nitrate geben Alkalisilicat und CoO.

CoSi (vgl. Fig. 146, Kurve CDF) hat Lebeau[119, 120]) erhalten, als er 400 g Cu-Silicid (10% Si) mit 40 g Co im Lichtbogenofen schmolz und den Regulus abwechselnd mit NaOH und HNO_3 behandelte. Nach Baraduc-Muller[191]) entsteht CoSi (neben wenig Co_2Si und Co_3Si_2) beim Erhitzen von CoO und SiC auf 1500°. Glänzende, sehr harte Kristalle[119, 120]), nach de Schulten[206]) Rhombendodekaeder, die häufig nach einer Richtung ausgezogen sind. D (20°) = 6,30 [119, 120]). Schmelzpunkt s. Tab. 184. Gegen chemische Agentien verhält sich CoSi, ähnlich wie Co_2Si, ist aber gegen Säuren beständiger, gegen Alkalien unbeständiger[119, 120]). Vgl. auch S. 557 und Jenge[261]).

Co_3Si_2 entsteht nach Baraduc-Muller[191]) und Lewkonja[166]) bei der Abkühlung von Kobalt-Siliciumschmelzen mit 19,5% bis 32% Silicium durch Wechselwirkung von Co_2Si und CoSi (vgl. S. 557); glänzende Nadeln; chemisches Verhalten s. S. 557 (Jenge[261])).

$CoSi_2$ (vgl. Fig. 146, Kurve FG) stellte Lebeau[128]) dar, indem er 200 g Kupfersilicid mit 20 g Kobalt und 30 g kristallisiertem Silicium im Kohletiegel eines Lichtbogenofens schmolz, den Regulus nacheinander mit HNO_3 und NaOH abwechselnd behandelte, und schließlich zur Entfernung des ebenfalls gebildeten CoSi mit verdünnter Salzsäure 1:1 erhitzte.

$CoSi_2$ bildet kleine, dunkelblau reflektierende Kristalle, anscheinend regulär; D (0°) = 5,3[128]); Schmelzpunkt $\sim$1277°, s. S. 556 und [166]). Härte zwischen 4 und 5 der Mohsschen Skala. Salpetersäure greift nicht an, Halogene nur sehr langsam, Flußsäure löst vollständig, konzentrierte Alkalien reagieren in der Wärme; vgl. S. 557 (Jenge[261])).

$CoSi_3$ hat Lewkonja[166]) bei seinen thermischen Untersuchungen des Systems Kobalt-Silicium nachgewiesen und den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 1310° bestimmt (vgl. Fig. 146).

Kobaltnitride

Ältere Angaben über die Bildung von Kobaltnitriden lauten uneinheitlich. Die ersten Untersuchungen darüber stammen von Frémy[37]) und Vorster[38]). Warren[69]) stellte die Bildung von Stickstoffverbindungen des Kobalts bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Kobalt(2)oxyd oder Kobalt(2)-chlorid bei heller Rotglut fest. Das Oxyd soll rascher reagieren als das Chlorid. Nach Hodgkinson und Trench[85]) wirkt Ammoniak auf $CoSO_4$ (unterhalb dessen Zerfallstemp.) lediglich unter Bildung von Oxyd und Sulfid ein. Nitride entstehen bei dieser Reaktion nicht. Auch Hägg[407, 407a]) konnte zwischen 300°

Literatur S. 610.

und 1000° bei Einwirkung von NH_3 auf Co keine Änderung des Kristallgitters feststellen, wogegen Hodgkinson[250]) wiederum bei 800° die Möglichkeit einer Nitridbildung aus Co und NH_3 zuläßt. Saint-Edme[78]) findet, daß Kobalt in reinem Stickstoffstrom auf lebhafte Rotglut erhitzt, nachher ganz kurze Zeit gegen Salpetersäure passiv wird und schließt deshalb die Möglichkeit der Bildung eines Kobaltnitrides unter gewissen Bedingungen nicht aus. Nach Sieverts[153]) geben Stickstoff und Kobalt keine Anzeichen gegenseitiger Einwirkung, selbst dann nicht, wenn die Reaktionstemperatur über den magnetischen Umwandlungspunkt des Kobalts (1150°) gesteigert wird. Das gleiche Ergebnis erhielt bei Temperaturen bis 700° Tammann[275]), bei erhöhtem Druck Maxted[210a]). Verbindungen des Kobalts mit Stickstoff von unbestimmter Zusammensetzung will Ingersoll[458]) durch Kathodenzerstäubung erhalten haben. Harte Legierungen auf der Grundlage WC—Co mit einem Gehalt an N (nitriertem Co) hat Walter[480]) beschrieben.

Co_3N_2 bildet sich nach Vournasos[254]) als braunes Pulver bei der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein feinst gemahlenes Gemisch von 7,4 Teilen vollständig wasserfreien $Co(CN)_2$ und 10 Teilen CoO in einer reinen Stickstoffatmosphäre. Es wird durch Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, ebenso wie durch schmelzende Alkalien (unter Bildung von Ammoniak) zerlegt, von kochendem Wasser jedoch nicht angegriffen.

Einen neuen Weg zur Herstellung von Co_3N_2 hat Bergstrom[291, 381]) angegeben. Lösungen von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak reagieren mit Kobalt(2)rhodanid unter Bildung eines voluminösen blauen Niederschlages von $Co(NH_2)_2$, (s. unten), der nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen im Vakuum auf 120° Ammoniak unter Bildung von schwarzem Co_3N_2 irreversibel abgibt. Ob das Produkt mit dem vorher beschriebenen übereinstimmt, ist fraglich.

Co_4N_2 beschreiben Beilby und Henderson[124]) als dunkelgraues Pulver, welches durch Überleiten sehr großer Mengen von Ammoniakgas über fein verteiltes Kobalt bei etwa 470° entstehen soll. Es wird von Salz- oder Schwefelsäure unter Bildung des entsprechenden Kobaltosalzes zersetzt. Vollständige Zerlegung tritt bei Rotglut im Wasserdampf- oder Wasserstoffstrom unter Bildung von Ammoniak ein. Nach Bergstrom[291, 381]) soll dies Produkt lediglich ein mit Kobalt verunreinigtes Co_3N_2 sein, Hägg[407a]) bezweifelt die Bildungsmöglichkeit von Nitriden unter den von Beilby und Henderson[124]) eingehaltenen Bedingungen überhaupt, was mit mehreren der obigen Angaben übereinstimmt.

Hägg[407]) berechnet aus den Radien von Co und N, daß die Kobaltatome wahrscheinlich in dichter Kugelpackung gelagert sind.

Versuche zur Herstellung eines komplexen Lithium-Kobaltnitrides — analog dem bekannten $Li_3(FeN_2)$ — haben Frankenburger, Andrussow und Dürr[382]) angestellt. Sie finden, daß Kobalt bei Gegenwart von Lithiumnitrid bei der Temperatur von 500—600° größere Mengen von Stickstoff aufzunehmen vermag. Die Versuche ergaben, daß bei längerdauernder Einwirkung und Erhitzen auf 1,8 Atome Kobalt 1 Atom Stickstoff aufgenommen wird. Diese nicht der obigen Formel entsprechende Aufnahme von Stickstoff wird durch Reaktionshemmungen, die auf Sinterung u. dgl. zurückgeführt werden, erklärt. Vgl. hierzu das Patent der Société d'Etudes Minières et Industrielles[307]).

Kobaltamid, $Co(NH_2)_2$, hat Bergstrom[291, 381]) durch Einwirkung von Kaliumamid auf Kobaltorhodanid in Lösungen von flüssigem Ammoniak als voluminösen blauen Niederschlag erhalten, der angenähert die der Formel ent-

sprechende Zusammensetzung aufwies und sich unter Abgabe von Ammoniak in schwarzes Co_3N_2 umwandelt. Da Co_3N_2 auch bei Kühlung mit Kohlensäureschnee und Äther kein Ammoniak mehr aufzunehmen scheint, nimmt der genannte Autor an, daß die Formel ($Co_3N_2 + xNH_3$) also die Formel eines Kobaltonitridammoniakates dem chemischen Verhalten des Körpers besser entspricht. Vgl. auch Franklin[302]).

Eine Verbindung der Formel Co_2NO_2 erhielten als schwarzes bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft beständiges Pulver Sabatier und Senderens[86a]) beim Überleiten eines mit Stickstoff vermischten Stickstoffdioxydstromes über frisch reduziertes Kobalt in exothermer Reaktion. Über sonstige Eigenschaften des Produktes vgl. das Original.

Kobaltphosphide und Kobalt-Phosphor-Legierungen

Kobaltphosphide werden vorwiegend auf „trockenem" Wege erhalten Versuche, die zu Phosphiden führen können, sind zuerst von Pelletier[1a]) aus. geführt worden, der glühendes Co mit Phosphor behandelte, wobei ein spröder, kristallinischer Regulus mit 6% P entstand. Berthier[9]) glühte ein Gemisch von Kobalt oder Kobaltoxyd, Knochenasche, Quarz, Borax und Kohle und erhielt weiße, sehr spröde, leicht schmelzbare, unmagnetische Legierungen.

Zustandsdiagramm Co—P

Žemczužny und Schepelew[184]) haben das Erstarrungsdiagramm von Co—P-Schmelzen festgestellt, sowie Kleingefüge und Magnetismus der Legierungen untersucht. Zur Herstellung der Schmelzen wurde das Metall verflüssigt und mit rotem Phosphor (in Asbesthülsen) versetzt; nachdem der Schmelzpunkt unter 1350° gesunken war, wurde die Schmelze mit $BaCl_2$ bedeckt, und dann weiterer Phosphor eingetragen. Es konnten so nur Schmelzen bis 21,2% P erhalten werden, weil phosphorreichere Phosphide sich vor dem Schmelzen unter Abgabe von Phosphor zersetzen.

In Fig. 147 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse dargestellt. Da der Schmelzpunkt von Co zu 1500° angegeben wird (statt 1478°), so sind die anderen Temperaturangaben entsprechend zu ändern. Nach Fig. 147 scheidet sich entlang AB reines Kobalt aus. Der eutektische Punkt liegt bei 19,9 Atom% (20,8 Gew.%) P und 1022°. Von B an steigt der Erstarrungspunkt wieder stark an, wobei entlang BC das Phosphid a-Co_2P kristallisiert, das unzersetzt bei C (1386°) schmilzt. In allen Legierungen mit mehr als 8,25 Atom% P wird bei 920° auf den Abkühlungslinien ein Haltepunkt gefunden, der als Umwandlungspunkt von a-Co_2P in b-Co_2P gedeutet wird (DD′). Die gestrichelte Linie bei 1150° entspricht der magnetischen Umwandlung des Kobalts. Co_2P ist wesentlich schwächer magnetisch als das Metall. — Dies Zustandsdiagramm schließt natürlich nicht aus, daß bei tieferen Temperaturen phosphorreichere Phosphide auftreten.

Kobaltphosphide

Produkte „trockener" Reaktionen.

Die älteren Versuche sind bereits erwähnt worden.

Co_2P (20,8% P). Darstellung aus den Elementen siehe vorigen Abschnitt. Granger[97]) erhielt dieselbe Verbindung bei Erhitzen des aus Oxyd reduzierten Metalles in PCl_3-Dampf bei heller Rotglut; Maronneau[115]) stellte Co_2P her durch Einschmelzen von 10 Tl. Cu-Phosphid (10%) mit 1 Tl. Co im Lichtbogenofen und Behandlung des Regulus mit verdünnter HNO_3. — Metallisch glänzende

Literatur S. 610.

prismatische Nadeln[97, 115]), D (15°) = 6,4[115]), D (?) = 6,3—6,6[184]). Härte nach Mohs = 6; Schmelzpunkt, Umwandlungspunkt und Magnetismus s. oben. Wird von konzentrierter HNO_3 und Königswasser leicht, von HCl und H_2SO_4 langsam angegriffen. Cl_2 und Alkalischmelzen wirken heftig ein[97, 115]).

Co_3P_2 (26% P) erhielt Rose[12]) als schwarzes Pulver bei Reduktion von Kobaltphosphat mit Wasserstoff. Über ein analog zusammengesetztes Produkt aus Lösungen s. unten.

Co_4P_3 (28,3% P) stellten Schrötter[31]) und Granger[97]) durch Erhitzen von Metall in Phosphordampf dar; die Vereinigung der Elemente vollzieht sich bei ~ 500° (schwache Rotglut) unter Feuererscheinung; bei 650—700° vermindert sich der P-Gehalt des Produktes, bis er Co_4P_3 entspricht. Graue oder schwärzliche kristallinische Masse, D = 5,62[31, 97]).

Co_2P_3 (44,1% P) läßt sich nach Granger[97]) durch mäßiges Erhitzen von $CoCl_2$ in P-Dampf (unter CO_2) erhalten als schwarzes, metallglänzendes, sprödes, nicht magnetisches Kristallpulver. An der Luft wird es erst bei heller Rotglut oxydiert; wird von HCl, HNO_3, Königswasser nicht angegriffen.

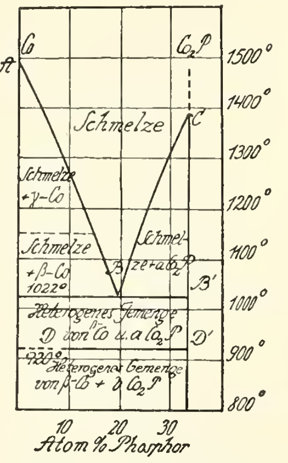


Fig. 147. Zustandsdiagramm des Systems Co-P nach Žemčužny und Schepelew[184]).

Phosphide aus Lösungen

Bei Einwirkung von PH_3 auf ammoniakalische $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen erhielt Kulisch[68]) Gemenge von Kobalt mit Kobaltphosphid, deren P-Gehalt von 14,3 bis 16,5% P schwankte. Ähnliche, aber wesentlich phosphorärmere Gemenge entstehen, wenn $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen mit Alkalihypophosphitlösung behandelt werden. Diese Reaktionen sind sehr eingehend von Paal und Friederici[453]), Scholder und Heckel[454]) und Scholder und Haken[452]) untersucht worden; von den Ergebnissen, die für die Kobaltphosphide nur von geringer Bedeutung sind, sei mitgeteilt: saure $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen werden von NaH_2PO_2 nicht reduziert; neutrale $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen nur bei hoher Temperatur und hoher Hypophosphitkonzentration. In ammoniakalischer oder tartrathaltiger alkalischer Lösung erfolgt leicht und reichlich (besonders in Gegenwart von $PdCl_2$) die Bildung der Kobalt-Kobaltphosphid-Niederschläge, die ~ 1 P auf 10 Co enthalten. Bei Behandlung solcher Niederschläge mit wäßriger oder alkoholischer HCl oder Essigsäure findet Lösung des freien Metalles statt, so daß die so behandelten Produkte z. T. vielleicht als Kobaltphosphide zu betrachten wären. Scholder und Haken[452]) glauben nach diesen Versuchen auf die Bildung von Co_5P, Co_4P, Co_3P und CoP schließen zu dürfen, doch sind die Stoffe nicht näher charakterisiert.

Kobaltarsenide; Kobalt-Arsen-Legierungen

Diese Verbindungen sind schon sehr lange bekannt, da zu ihnen die wichtigsten Kobaltmineralien gehören. Über die Beziehungen der mineralischen Kobaltarsenide s. unten S. 564. Zusammenfassende Angaben über ältere Untersuchungen der Kobaltarsenide bei Guertler[219]).

Zustandsdiagramm des Systems Co—As

Erstarrungs- und Umwandlungspunkte der Co—As-Legierungen von 0 bis 53,5% As wurden von Friedrich[168]) festgestellt und ihr Kleingefüge untersucht.

Das hieraus sich ergebende Zustandsdiagramm ist in Fig. 148 wiedergegeben. Einige wichtige Temperaturen dieses Systems sind in Tab. 185 zusammengestellt.

Tabelle 185

Ausgezeichnete Punkte im System Co-As

Gew. % As	Temp. ° C	Bezeichnung des Punktes	Temp. °C	Bez. d. Punktes
~ 31	916	B Eutekt. P. Co + Co_5As_2	828	Uwp. Co_5As_2
33,2	926	C Peritekt. P. Co_5As_2 + Co_2As	915	,, Co_3As_2
38,5	959	D ,, ,, Co_2As + Co_3As_2 (Smp. Co_2As)	352	,, Co_2As
41,2	1014	E Peritekt. P. Co_3As_2 + CoAs		
56	1179	F Smp. CoAs)		

Erstarrungslinie: Aus Schmelzen steigenden Arsengehaltes scheiden sich[168]) entlang AB As-arme Mischkristalle ab, die beim eutektischen Punkt B etwa 3—5% As enthalten. Von B bis C kristallisiert Co_5As_2, von C—D die Verbindung Co_2As, deren Schmelzpunkt mit dem peritektischen Punkt D fast zusammenfällt. Von D—E scheidet sich primär Co_3As_2 ab, das inkongruent bei E schmilzt (unter Zerfall in CoAs und Schmelze). Von E ab ist bis F sehr wahrscheinlich CoAs primäres Erstarrungsprodukt, doch konnte wegen Entweichens von As aus der Schmelze der Schmelzpunkt F des CoAs nicht ganz erreicht werden.

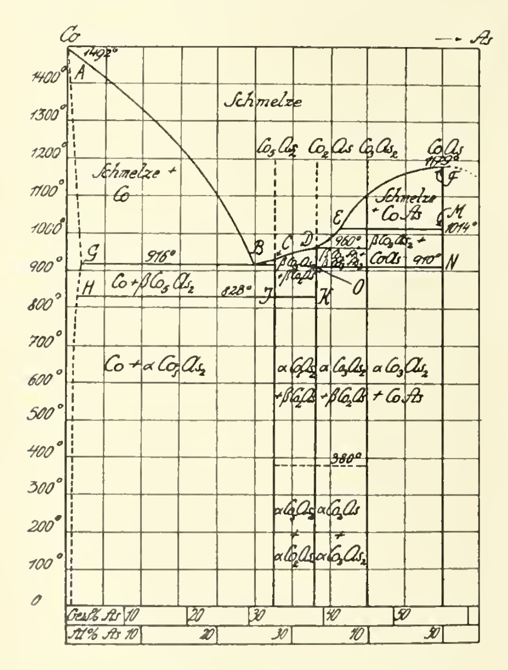


Fig. 148. Zustandsdiagramm des Systems Co—As nach Friedrich[168, 213]).

Sekundäre Umwandlungen: Es ist anzunehmen, daß die Konzentration des As in den Mischkristallen von G mit fallender Temperatur abnimmt. Co_5As_2, Co_2As und Co_3As_2 zeigen Umwandlungen der primär entstehenden β-Formen in α-Formen (s. Fig. 148 und Tab. 185), die durch Wärmeeffekte (bei Co_2As durch Ausdehnung) nicht aber mikroskopisch am Schliff zu erkennen waren. Da Friedrich[168]) den Schmelzpunkt von Co zu 1494° (gegen 1478°) angenommen hat, so sind die obigen Temperaturen alle zu korrigieren. Ferromagnetisch sind Legierungen bis 38% As (= Co_2As).

Das Zustandsdiagramm der Co—Ni—As-Legierungen ist gleichfalls von Friedrich[213]) untersucht worden. Die weiterhin angeführten Untersuchungen von Ducelliez[169]) stützen die Folgerungen aus dem Zustandsdiagramm.

Synthetische Kobaltarsenide

Co_5As_2 (33,7% As) ist bisher nur aus dem Zustandsdiagramm (Kurve BC) bekanntgeworden; Umwp. s. Tab. 185).

Literatur S. 610.

Co_2As (38,9% As). Ältere Angaben bei Berthier[15, 17]). Kristallisation aus Kobalt-Arsen-Schmelzen; s. Fig. 148, KurveCD. Soll auch nach Rössler (zit. nach[219])) bei der Plattnerschen Lötrohrprobe aus dem Mineral $CoAs_2$ (Speiskobalt) entstehen. D(0°) = 8,28[169]). Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt s. Tab. 185. Nach Ducelliez[169]) wirken HCl und H_2SO_4, verdünnt und konzentriert, nur schwach auf Co_2As ein, dagegen lösen HNO_3 und Königswasser leicht. O_2, Cl_2 und S reagieren bei Rotglut. Auch schmelzende Alkalihydroxyde und -carbonate zersetzen.

Co_3As_2 (45,9% As) kristallisiert aus Co—As-Schmelzen auf der Kurve DE, vgl. Fig. 148 und Tab. 185. Ducelliez[169]) erhielt Co_3As_2 bei Einwirkung von $AsCl_3$ auf Kobalt zwischen 800° und 1400°, durch Überleiten von Arsendampf und Wasserstoff über Co bis Gewichtskonstanz bei gleicher Temperatur, oder endlich durch Reduktion von Kobalt(2)-arsenit oder -arsenat bei 900° mit H_2. Einwirkung von AsH_3 auf ammoniakalische $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung führt nach Brukl[281]) zu Gemischen von Co_3As_2 und Arsen.

Das von Ducelliez dargestellte Präparat hatte D (0°) = 7,82. Nach Fig. 148 ist Co_3As_2 dimorph, mit dem Umwandlungspunkt: 915° und schmilzt unter Zerfall bei E (inkongruent). Gegen Säuren usw. verhält es sich wie Co_2As.

CoAs (56% As). Aus den arsenreichsten Co—As-Schmelzen, welche aus den Elementen herstellbar sind, kristallisiert nach Friedrich[168]) wahrscheinlich CoAs (Fig.148, Kurve EF). Nach Ducelliez[169]) nimmt Co_3As_2 aus $AsCl_3$ zwischen 600 und 800° As auf unter Bildung von CoAs. Beutell und Lorenz[243]) erhielten CoAs zwischen 275 und 335°, als sie Kobalt in gesättigtem Arsendampf lange erhitzten; andererseits konnten sie[242a]) CoAs durch Erhitzen von Speiskobalt ($CoAs_2$) im Vakuum auf 510° bis Gewichtskonstanz gewinnen.

Hellgraurötliches Kristallpulver, D (0°) = 7,62, nicht magnetisch[169]); Schmelzpunkt etwas oberhalb 1179° (vgl. Fig. 148, Tab. 185 und [168])); da bereits bei 800° Verlust von As eintritt[169]), ist eine Schmelze stöchiometrischer Zusammensetzung unter Atmosphärendruck nicht herstellbar. Die „Röstung" des CoAs beginnt bei 720°[212]). Über Versuche zur röntgenographischen Bestimmung der Kristallstruktur s. de Jong, Willems[358]), die feststellten, daß das linienreiche Spektrogramm mit dem von FeAs und MnAs nicht übereinstimmt. Atomradius des Co in CoAs 1,26 Å[358]). Über CoAs als Bestandteil von Mineralien s. unten.

Co_2As_3 (65,6% As) gewann Ducelliez[169]) bei 450° aus Kobalt oder CoAs durch Einwirkung von $AsCl_3$ oder Arsendampf; Beutell und Lorenz[243]) stellten Co_2As_3 durch mehrstündiges Erhitzen von Kobalt bei 345—365° in gesättigtem Arsendampf dar. Graues Pulver, dunkler als CoAs, D (0°) = 7,35[169]); gibt bei 600° As ab.

$CoAs_2$ (71,8% As) wurde lange als Hauptbestandteil des Minerals Speiskobalt betrachtet, vgl. unten, S. 564. Zuerst künstlich — aber wohl nicht rein — erhalten von Durocher[33]); wurde dargestellt von Ducelliez[169]) aus arsenärmeren Arseniden und verdünntem As-Dampf bei 350° oder aus jenen und $AsCl_3$ unter 400°; Co reagiert jedoch unter 400° mit $AsCl_3$ nicht. Beutell und Lorenz[243]) erhielten $CoAs_2$ aus Co_2As_3 und gesättigtem As-Dampf (im geschlossenen Rohr) zwischen 385 und 405°.

Graues Pulver, D (0°) = 6,97[169]), Kristallstruktur bei „Mineralische Co-Arsenide", S. 564. An Luft oxydierbar, verliert oberhalb 400° As. Verhalten gegen HCl in Gegenwart von Luft s. „Mineralische Co-Arsenide", S. 564.

Literatur S. 610.

Co_2As_5 (76,1% As) wird nach Beutell und Lorenz[243]) aus Kobalt oder den niederen Arseniden und gesättigtem Arsendampf zwischen 415 und 430° als dunkelgraues Pulver erhalten (s. unten).

$CoAs_3$ (79,3% As) wird nach Beutell und Lorenz[243]) als schwarzes Pulver aus Kobalt oder den As-ärmeren Produkten erhalten, wenn diese zwischen 450 und 618° in gesättigtem As-Dampf im geschlossenen Rohr erhitzt werden; über Kristallstruktur und das mineralische $CoAs_3$ s. nächsten Abschnitt.

Mineralische Kobaltarsenide

Unter den mineralischen Kobaltarseniden unterscheidet man — von unwichtigen Abarten abgesehen — Speiskobalt, Safflorit, Skutterudit (vgl. S. 82).

Speiskobalt (Smaltin) wird gewöhnlich $CoAs_2$ formuliert. Zinnweiß bis hellgrau, kristallisiert regulär, häufig mit Zonenbau, Dichte zwischen 5,7 und 6,8, Härte 5—6. Nähere Angaben über andere physikalische Eigenschaften s. Doelter[322]), sowie Fizeau[81]), Groth[52]), Schrauf, Dana[51]), Beijerinck[105]), Orcel[383]).

Safflorit (Co, Fe)As_2 kristallisiert rhombisch-bipyramidal.

Skutterudit (Tessaralkies) wird gewöhnlich $CoAs_3$ formuliert. Zinnweißblaugrau, kubisch-dyakisdodekaedrisch, nach Fletcher[65]) pentagonikositetraedrisch; nach dem Würfel spaltend. Dichte 6,5—6,9, Härte = 6. Weitere physikalische Eigenschaften bei Doelter[322]).

Sowohl Speiskobalt wie Skutterudit zeigen (ganz abgesehen davon, daß Co durch Ni und Fe isomorph mehr oder weniger weit vertreten werden kann) eine stark wechselnde Zusammensetzung im Verhältnis Co:As, so daß fast kontinuierliche Übergänge zwischen Co_2As_3 und $CoAs_3$ zu bestehen scheinen. Während Rammelsberg[104]) die beiden (regulär kristallisierenden) Mineralien als isomorphe Gemische verschiedener Arsenide betrachtete, haben spätere mineralogische Untersuchungen von Groth, Vollhardt[75b]), Baumhauer[72a]), die Schichten und Zonen wechselnder Eigenschaften erkennen ließen, zu der Auffassung geführt, daß Verwachsungen verschiedener Arsenide die Ursache der ungleichmäßigen Zusammensetzung sind. Aus mikroskopischen Beobachtungen, Abbau im Vakuum, sowie Bestimmung der in HCl bei Luftgegenwart gelösten Co- und As-Mengen kamen Beutell[243a]) sowie Beutell, Lorenz[242a, 243]) zu dem Schluß, daß $CoAs_2$, Co_2As_5 und $CoAs_3$ am Aufbau des Speiskobalts beteiligt sind.

Wesentlich weiter wurde Oftedal[382a]) durch röntgenographische Untersuchungen geführt.

Für Skutterudit fand er kubisches Kristallsystem mit Würfelkante a = 8,189 ± 0,002 Å und 8 Molen $CoAs_3$ im Elementarkörper; Raumgruppe T_h^5, zur dyakisdodekaedrischen Klasse gehörig. Kleinste Atomabstände, As—As = 2,46 Å, Co—As = 2,35 Å.

Für Speiskobalt und Chloanthit ($NiAs_2$) ergab sich dieselbe Struktur wie für Skutterudit, nur war für jenes die Würfelkante etwas größer, nämlich a = 8,24 Å. Der gitterbildende Stoff muß also auch im Speiskobalt $CoAs_3$ sein, und Speiskobalt wäre somit ein (durch nichtkristallisierte arsenärmere Kobaltarsenide) verunreinigter Skutterudit. Es bleibt demnach die Frage, wie die Aufnahme von vier und mehr Atomen Co auf einen Elementarkörper des Skutteruditgitters genauer zu deuten ist.

Kobaltarsensulfide s. unter Kobaltsulfide.

Literatur S. 610.

Kobalt-Antimon-Legierungen und Kobaltantimonide

Kobalt- und Antimonpulver treten bereits bei ~500° miteinander unter Erglühen in Reaktion (Ducelliez[155, 171]). Die Legierungen können demnach durch Zusammenschmelzen (in einem indifferenten Gas) hergestellt werden.

Zustandsdiagramm des Systems Co—Sb

Die thermische Analyse ist zuerst von Podkopajew (Lab. Kurnakow)[149]), später von Lewkonja[166]) und Lossew[207]) durchgeführt worden; Lewkonja hat auch Kleingefüge und Magnetismus untersucht. Da Podkopajew keine Bezugstemperatur anführt, und der Schmelzpunkt des Kobalts von Lewkonja zu 1440° (Schmelzpunkt Ni = 1451°) von Lossew zu 1505° (Schmelzpunkt

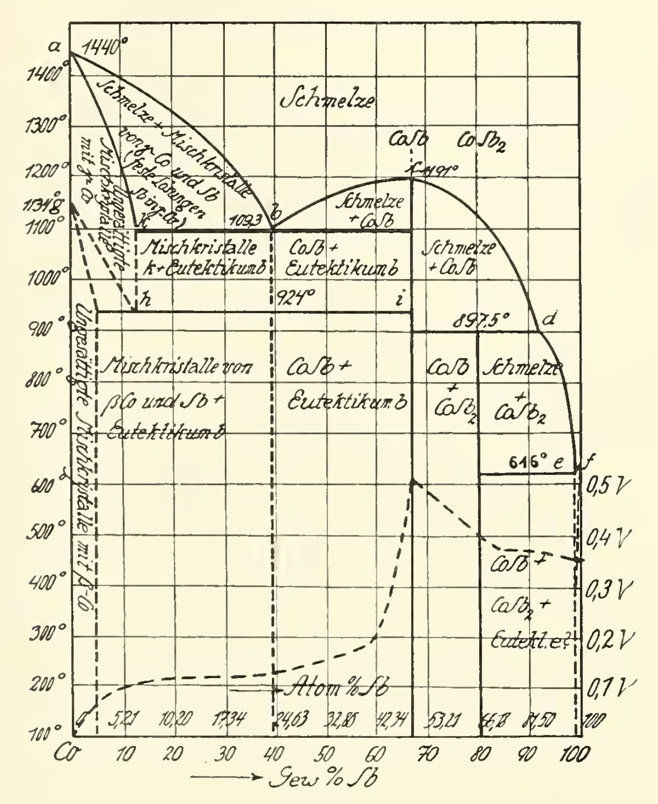


Fig. 149. Zustandsdiagramm des Systems Co—Sb nach Lewkonja[166]).
Die gestrichelte Kurve stellt die Potentiale der Co—Sb-Legierungen in n—$CoSO_4$-Lösungen nach Ducelliez[199]) dar. (Zugehörige Ordinatenbezeichnung rechts.)

Ni = 1484°) angegeben wird, sind diese Unterschiede bei allen folgenden Angaben zu berücksichtigen; die allgemeinen Ergebnisse stimmen überein. In Fig. 149 ist das Zustandsdiagramm der Co—Sb-Legierungen nach Lewkonja (mit kleinen Änderungen nach Guertler[220])) dargestellt. Tab. 186 enthält die singulären Punkte des Zustandsdiagramms.

Literatur S. 610.

Tabelle 186

Ausgezeichnete Punkte im System Co-Sb nach Podkopajew (Po[149]), Lewkonja (Le[166]) und Lossew (Lo[207]))

Gew. % Sb.	Temp. °C	Bezeichnung d. Punktes	Gew. % Sb.	Temp. °C	Bezeichnung d. Punktes
0	1440	a; Smp. Co (Le[166]))	92	888	d; Peritekt. P. CoSb + $CoSb_2$ (P[149]))
0	1505	a; ,, ,, (Lo[207]))			
41,5	1082	b; Eutekt. P. Co + CoSb (P[149]))	91	897,5	d; ,, ,, CoSb + $CoSb_2$ (Le[166]))
39	1093	b; ,, ,, Co + CoSb (Le[166]))	—	906	d; ,, ,, CoSb + $CoSb_2$ (Lo[207]))
—	1089	b; ,, ,, Co + CoSb (Lo[207]))	98,5	612,5	e; Eutekt. P. $CoSb_2$ + Sb (P[149]))
67	1191	c; Smp. CoSb (Le[166]))	98,5	616	e; ,, ,, $CoSb_2$ + Sb (Le[166]))
—	1237,5	c; ,, ,, (P[149]))			
			—	625	e; ,, ,, $CoSb_2$ + Sb (Lo[207]))

Erstarrung (primäre Kristallisation): Von a bis b scheiden sich Mischkristalle (ak) von Kobalt mit Sb aus, deren Konzentration bei k 12,5% beträgt. (Podkopajew fand keine Löslichkeit von Sb in Co.) Vom eutektischen Punkt b an kristallisiert auf Kurve bcd die Verbindung CoSb (Schmelzpunkt c, s. Tab. 186). d ist ein peritektischer Punkt, in dem sich beim Abkühlen der zwischen c und d liegenden Legierungen die Reaktion CoSb + Schmelze → $CoSb_2$ vollzieht. Von d—e kristallisiert primär $CoSb_2$, das demnach bei d „inkongruent" schmilzt. Der eutektische Punkt e, in dem $CoSb_2$ und Co gleichzeitig kristallisieren, liegt nur wenig unter dem Schmelzpunkt von Sb, dessen Erstarrungslinie ef entspricht.

Sekundäre Kristallisation und Eigenschaften der Legierungen: Ob die Konzentration des gesättigten Mischkristalls k sich mit abnehmender Temperatur ändert, ist nicht festgestellt. Die magnetische Umwandlung der Mischkristalle vollzieht sich entlang gh; ob dabei — wie die Zeichnung nach Guertler annimmt — ein neuer Mischkristall mit geringerem Sb-Gehalt auftritt, ist zweifelhaft. Alle Kobaltlegierungen bis 67% (die also noch Mischkristall k enthalten), sind ferromagnetisch; das Maximum des Magnetismus zeigt der gesättigte Mischkristall. Die magnetische Umwandlung der Konglomerate vollzieht sich ungefähr auf hi; sie zeigt Temperaturhysteresis von 10—40°. Molekulare Erniedrigung der Umwandlungstemperatur 1850°, Tammann[182]). Umwandlungspunkte der festen Phasen oder Reaktionen zwischen ihnen hat Lewkonja[166]) nicht gefunden; dagegen erhielt Lossew[207]) von 73—95% Sb Wärmeeffekte zwischen 673 und 779° bei Abkühlung, die als „monotrope" Umwandlung gedeutet werden. Als teilweise Bestätigung des aus der thermischen Analyse abgeleiteten Zustandsdiagramms kann man die Bestimmung der EMKK. der Kette $Co_{1-x}Sb_x$ | $nCoSO_4$ | Sb von Ducelliez[170, 199, 192]) auffassen, die gestrichelt in Fig. 149 eingetragen sind; sie lassen nur die Verbindung CoSb, nicht aber $CoSb_2$ erkennen. Das edle Potential von CoSb läßt sich nach Kremann[270]) aber auch etwa durch Passivierung deuten (vgl. auch Kremann-Müller: Elektromot. Kräfte, Elektrolyse und Polarisation I (1930) 634). Die Sprödigkeit der Co—Sb-Legierungen wächst nach Ducelliez[155, 192]) bis 67% und nimmt dann ab.

Einzelne Kobaltantimonide

CoSb (67,04% Sb). Die Darstellung aus den Elementen ist durch das Zustandsdiagramm (Fig. 149, Kurve bcd) gegeben. Nach Ducelliez[155, 171, 192])

reagieren Antimontrichloriddämpfe mit pulverisiertem Kobalt zwischen 600 und 1200°, am besten bei 800°, unter Bildung dieser Verbindung; sie entsteht auch aus Co und Sb-Dampf bei 1300°. Magnetische Legierungen von Kobalt und Antimon mit weniger Antimon, als CoSb entspricht, hinterlassen bei der Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ebenfalls CoSb. In brüchiger Form entsteht CoSb bei Behandlung von Kobalt-Antimonlegierungen mit 67,04 bis 80,27% Sb im Wasserstoffstrom oder mit Antimontrichloriddämpfen bei 1200°. CoSb ist je nach der Darstellungsart ein Kristallregulus oder ein kristallisiertes Pulver.

Kristallgitter nach de Jong, Willems[358]) und Oftedal[359]) hexagonal-holoëdrisch vom Nickelarsenidtypus mit den Gitterkonstanten:

a	c	c/a	Abstand Co—Sb
3,91	5,20	1,33	— [358])
3,866 ± 0,003	5,188 ± 0,005	1,342	2,582 ± 0,003 [359])

Vgl. auch V. M. Goldschmidt[332]).

Die *Dichte* ist D (0°) = 8,12[171]); berechnet aus Gitterkonstanten 8,85[359]) oder 8,72[358]).

Schmelzpunkt s. Tab. 186.

Mittlere (c_m) *und wahre* (c_w) *spezifische Wärme* einer Kobalt-Antimonverbindung mit einem Antimongehalt von 66,41% hat H. Schimpff[193]) gemessen. Die wahre spezifische Wärme läßt sich im angegebenen Temperaturintervall nach der Gleichung:

$$c_w = 0{,}066051 + 2{,}65609 \times 10^{-5} \times 2\,(t-17) - 8{,}06 \times 10^{-8} \times 3\,(t-17)^2$$

berechnen.

Tabelle 187

c_m gemessen und berechnet nach Schimpff

t in ° Cels.	c_m gem.	c_m ber.*)
— 190 bis + 17	0,0571	0,0574
— 79 bis + 17	0,0628	0,0637
+ 17 bis + 100	0,0677	0,0680

*) nach Kopp.

Tabelle 188

c_w gemessen nach Schimpff

t in ° Cels.	c_w
— 150	0,0504
— 100	0,0565
— 50	0,0614
± 0,0	0,0651
+ 100	0,0675

Aus den von Schimpff[193]) gemessenen Werten haben Tammann und Rohmann[434]) die Zunahme des Wärmeinhaltes (ΔW) von CoSb in mehreren Temperaturintervallen berechnet und mit den entsprechenden Werten für die Summe der Komponenten verglichen.

Tabelle 188a

Änderung des Wärmeinhaltes (ΔW) in cal/g Mol von CoSb[434])

Temperaturintervall	— 200 bis — 100	— 100 bis 0	0 bis + 100
ΔW_1 für CoSb (cal/Mol)	1032,20	1135,24	1223,79
ΔW_2 für (Co + Sb) ,,	1045,60	1143,20	1254,95
$\Delta W_2 - \Delta W_1$	13,40	7,96	31,16

Mit wachsender Temperatur gehen die Differenzen zwischen den Zunahmen des Wärmeinhaltes der Komponenten und dem der Verbindung durch ein Minimum.

Literatur S. 610.

CoSb verliert oberhalb 1450° im Wasserstoffstrom Sb. Von Sauerstoff, Schwefel und Chlor wird es bei höherer Temp. lebhaft angegriffen. Verdünnte und konzentrierte Salpetersäure lösen Kobalt heraus und lassen Sb_2O_5 zurück. Königswasser löst vollständig. Schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate reagieren mit CoSb nur langsam (Ducelliez[171]).

$CoSb_2$ (80,5% Sb) kristallisiert auf der Kurve de (Fig. 149) aus entsprechenden Schmelzen, ist aber auf diesem Wege nicht rein zu erhalten. Wird eine solche Legierung mit mehr als 80,3% Sb nach Ducelliez[171]) mit HNO_3 (10%) behandelt, und das entstandene Sb_2O_5 mit konzentrierter HCl oder geschmolzenem KOH gelöst, so verbleibt $CoSb_2$, jedoch in sehr geringer Ausbeute. Graues Kristallpulver mit D (0°) = 7,76[171]); bei Raumtemperatur spröde, wird bei 800 ± 20° allmählich plastisch verformbar (Tammann, Dahl[280])). Nicht magnetisch[166, 171]).

Im Wasserstoffstrom wird von 700° ab Sb abgegeben; bei 1200° entsteht CoSb. Einwirkung von $SbCl_3$ führt bei 700° zu $CoCl_2$ + Sb. Verhält sich im übrigen gegen Reagentien wie CoSb (Ducelliez[155, 171])).

Als Mineralien kommen Kobaltantimonide nicht selbständig vor; man kann sie lediglich als Bestandteile einzelner Co und Ni enthaltender Mineralien wie Arit, Breithauptit, mancher Skutterudite und Antimon-Silberverbindungen annehmen. Siehe darüber C. Doelter[323]) und Rammelsberg[104]).

Kobalt-Wismut-Legierungen

Wismutverbindungen mit Kobalt sind nicht bekannt.

Das *Zustandsdiagramm* der Co—Bi-Legierungen ist von Lewkonja[166]) untersucht und in Fig. 150 dargestellt. (Für die Temperatur gelten die Bemerkungen bei Co—Sb, S. 565.)

Fig. 150. Zustandsdiagramm des Systems Co—Bi nach Lewkonja[166]).

Co und Bi geben hiernach weder Verbindungen noch Mischkristalle. Im flüssigen Zustand sind Co und Bi nur sehr beschränkt mischbar. Flüssiges Co löst etwa 7% Bi, wodurch sein Schmelzpunkt um ~ 100° (bis b) erniedrigt wird. Bei höherem Bi-Gehalt der Gemische tritt eine zweite flüssige Phase (c) mit ~ 6% Co auf, deren Gehalt bei fallender Temperatur auf 3,3% Co (d) abnimmt; sie kristallisiert eutektisch bei (d) (~ 258°). Nach dem Erstarren bestehen alle Legierungen mit 7,3—96,5% Bi aus zwei Schichten; die leichtere (kobaltreichere) zeigt Co-Polyeder, zwischen denen Bi-Tropfen sitzen, die schwerere (kobaltarme) zeigt Dendriten von Co und ein lamellares Eutektikum.

Von Ducelliez[185, 192]) sind diese Angaben z. T. bestätigt worden. In festem Wismut lösen sich nach Tammann und Oelsen[435]) 0,008—0,011% Co.

Die EMK des Elementes Co | $nCoSO_4$ | $Co_{1-x}Bi_x$ hat Ducelliez[192, 199]) bestimmt. Bereits bei den geringsten Bi-Zusätzen ist eine EMK von 0,035 V festzustellen; sie bleibt dann konstant bis 94% Bi und nähert sich hierauf dem zwischen Bi und Co geltenden Wert; vgl. hierzu auch Kremann[271]). In einzelnen Mineralien vertritt Bi das As (und Sb) isomorph; so im Wismut-

Literatur S. 610.

skutterudit [(CoFe)(AsBiSb)$_3$], im Hauchecornit [(Ni, Co)$_7$ (S, Bi, Sb)$_8$], im Kobellit und seinen Abarten und im Nickel-Wismutglanz (Polydymit). Siehe darüber Näheres bei Doelter[324]).

Kobaltsulfide

Die ziemlich zahlreichen älteren Angaben über Kobaltschwefelverbindungen (z. B. Proust[3]), Berzelius[10a]), Berthier[9]), H. Rose[36])), die z. T. mit dem Vorkommen des Co in häufigeren sulfidischen Eisen-Nickel-Mineralien zusammenhängen, sind sehr vorsichtig zu bewerten, nachdem Zustandsdiagramm und Röntgenographie gezeigt haben, daß zwischen den einzelnen Verbindungen Mischkristalle verschiedener Art auftreten.

Auch heute noch bestehen auf diesem Gebiet mancherlei Unklarheiten, so daß als gesichert nur die Existenz von Co_4S_3, CoS, Co_2S_3, Co_3S_4 und CoS_2 gelten kann, deren Darstellung im reinen Zustand aber keineswegs einfach ist.

Zustandsdiagramm des Systems Co—S

Für das kond. System Co—S von 0—33,6% S hat Friedrich[172]) das Zustandsdiagramm auf Grund der thermischen Analyse und mikroskopischer Beobachtung des Kleingefüges aufgestellt. Seine Ergebnisse sind in Fig. 151 dargestellt; es ist jedoch zu beachten, daß die Verhältnisse im schwefelreichen Teil des Diagramms noch keinesfalls eindeutig sind und der Überprüfung bedürfen.

Bei *Erstarrung* der Schmelzen bis 26,6% S scheidet sich entlang ab reines

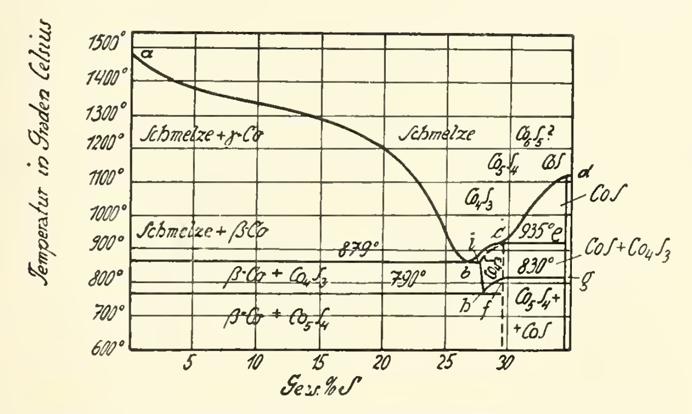


Fig. 151. Zustandsdiagramm des Systems Co—S nach Friedrich[172]).

Kobalt ab. Der eutektische Punkt b liegt bei 26,6% S und 879°. Von b—c kristallisieren Mischkristalle der Verbindung Co_4S_3 (mit wenig eines schwefelreicheren Sulfids); c (935°) entspricht dem Schmelzpunkt von Co_4S_3. Von c bis d scheidet sich sehr wahrscheinlich CoS ab, doch konnte das dem CoS (35,2%) entsprechende Maximum der Schmelzkurve nicht erreicht werden. Durch Extrapolation ergibt sich der Schmelzpunkt von CoS zu 1116° [172]), während Biltz[173]) mit dem Strahlungspyrometer etwas über 1100° gefunden hatte.

Die *Umwandlungen* (sek. Kristallisationen) im schwefelreichen Teil des Systems sind noch nicht eindeutig geklärt. Nach der Fig. 151 nimmt mit fallender Temperatur der S-Gehalt des Mischkristalls Co_4S_3 von i bis h (unter Abscheidung

von Co) etwas zu, während andererseits die Mischkristalle Co_4S_3 entlang fh die schwefelreichere Verbindung Co_5S_4 (oder Co_6S_5) abspalten. So ergibt sich der eutektoide Punkt h, der thermoanalytisch gut feststellbar ist. Die Bedeutung der Umwandlung bei 830° (fg) ist nicht angegeben. Alle Legierungen bis 31,3% S sind ferromagnetisch; die der magnetischen Umwandlung entsprechenden Kurven sind aber in Fig. 151 nicht aufgenommen. Die Legierungen bis 31% S sind ziemlich dicht; Legierungen mit höherem S-Gehalt sind porig. Die Farbe der Legierungen geht von kobaltweiß in bronzeartiges Strohgelb über.

Gleichgewichte zwischen Kobaltsulfiden und Schwefeldampf sind nur sehr unvollständig bekannt; einige Angaben im nächsten Abschnitt. Aus dem Befund von Friedrich[172]), daß Schmelzen der Zusammensetzung CoS (35,2% S) nicht mehr herstellbar sind, ergibt sich für 1100° ein erheblicher Schwefeldampfdruck. Auch konnte Mourlot[106a]) im großen Lichtbogenofen (besonders in Gegenwart von Kohle) eine vollständige Entschwefelung von CoS erreichen. Über die Zustandsdiagramme der Systeme Co—Pb—S und Co—Ni—S s. Guertler, Schack[282]).

System Co—S—H

Das Gleichgewicht der Reaktion $CoS + H_2 \rightleftarrows Co + H_2S$ wurde von Jellinek und Zakowski[314]) untersucht, indem sie über CoS Wasserstoff leiteten und das Verhältnis der (reduzierten) Volumina H_2S und H_2 (V_{H_2S}/V_{H_2}) im Ausgangsgas bestimmten. Das verwendete CoS war aus gefälltem CoS · aq (aus Co¨ und $(NH_4)_2S$) durch Trocknung und Entschwefelung bei 200—300° im CO_2-Strom hergestellt. Für das Ausgangsmaterial wurde bei 730° $V_{H_2S}/V_{H_2} \times 10^3 = 163$ erhalten; dieser Wert entspricht der Entschwefelung von CoS zu Co_xS ($x > 1$); für die Reaktion $Co_xS + H_2 \rightleftarrows Co + H_2S$ (Co_xS vielleicht = Co_4S_3) ergaben sich bei 630°: $V_{H_2S}/V_{H_2} \times 10^3 = 6{,}1$ und für 733°: $V_{H_2S}/V_{H_2} \times 10^3 = 11$, woraus sich die Wärmetönung zu $Q = -10{,}6$ kcal (780°) berechnet.

Mit Hilfe der bekannten Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $2\,H_2S \rightleftarrows 2\,H_2 + S$ läßt sich aus den Teildrucken von H_2S und H_2 auch der Teildruck von S_2 (p_{S_2}) über Co_xS berechnen. Es ergaben sich die Werte von Tab. 189.

Tabelle 189

Schwefeldampfdruck (p_{S_2}) der Reaktion $2Co_xS \rightleftarrows 2xCo + S_2$

t °C	=	0°	630	730	1100
log p_{S_2} (gef.)	=	—17,5	—9,35	—8,08	—
log p_{S_2} (ber.)	=	—	—9,64	—7,81	—3,29

Zeile 3 der Tabelle ist so berechnet, daß zuerst mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel aus den Versuchsdaten die Bildungswärme (aus Metall und S_2-Dampf) für 2 Mole Co_xS bei 0° K ($Q_0 = 72{,}7$) berechnet und hiermit wiederum log p_{S_2} mit derselben Formel für verschiedene Temperaturen abgeleitet wurde. Ältere Angabe über Entschwefelung von CoS durch Wasserstoff bei Schweder[58]).

Über eine angenäherte Berechnung der Affinität von Co zu S vgl. Britzke und Kapustinsky[483]).

Gleichgewichte im System Co—S—O sind bereits unter „Kobaltsulfat" S. 336 behandelt worden.

Die einzelnen Kobaltsulfide

Co_2S soll nach H. Rose[36]) aus CoS im H_2-Strom bei sehr hoher Temperatur entstehen; im Zustandsdiagramm ist für Co_2S keine Andeutung. Mancher Kupferglanz (Cu_2S) enthält geringe Mengen Kobalt.

Literatur S. 610.

Co_6S_5 und Co_5S_4. Eine dieser Verbindungen entsteht nach Friedrich[172]) bei der Umwandlung von Co_4S_3 in fester Form (s. Zustandsdiagramm, Fig. 151); Co_5S_4 soll nach Guertler und Schack[282]) auch in den ternären Systemen Pb—Co—S und Ni—Co—S auftreten und mit einem analogen Nickelsulfid Mischkristalle bilden.

Co_4S_3 kristallisiert aus entsprechenden Schmelzen unmittelbar (allerdings nur in Mischkristallen) Fig. 151, Kurve bc. Von Hiortdahl[46]) (daselbst Kritik älterer Angaben) wurde es erhalten aus schwarzem Kobaltoxyd und H_2S bei Rotglut. Caglioti und Roberti[469]) stellten es aus trocken bereitetem oder gefälltem CoS durch Reduktion mit Wasserstoff her; der theoretischen Zusammensetzung am nächsten kommen Präparate aus gefälltem CoS · aq, die bei $\sim 300^0$ in H_2 oder CO_2 getrocknet, dann bei 300—400⁰ in H_2 reduziert sind. Nach Hiortdahl[46]) messingfarben, stark ferromagnetisch.

Das Röntgenogramm ist nach Caglioti, Roberti[469]) dem des Bornits (Cu_3FeS_3) sehr ähnlich; demnach ist das Kristallgitter kubisch-flächenzentriert mit der Würfelkante a = 9,91. Co_4S_3 spielt als Katalysator bei der Druckhydrierung organischer Stoffe nach Roberti[461, 461a]) eine wichtige Rolle. Vgl. CoS · Cr_2S_3 bei Chrom (ds. Hdb. IV, 1, 2 S. 129).

Kobaltosulfid, CoS

CoS gehört, wie FeS, zu den Sulfiden, die leicht überschüssigen Schwefel in fester Lösung (Einlagerungslösung) aufnehmen und daher nur schwierig in stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten sind. Ob die durch Fällung von $Co^{\cdot\cdot}$ mit S'' entstehenden wasserhaltigen Sulfide als $Co(SH)_2$ oder als $CoS(H_2O)$ zu betrachten sind, oder ob mehrere solcher Produkte entstehen, ist nicht sicher bekannt, jedenfalls unterscheiden sich die auf trockenem und auf nassem Wege dargestellten Stoffe in ihren Eigenschaften, so daß es zweckmäßig ist, sie getrennt zu behandeln.

Wasserfreies Kobaltosulfid. Das sehr seltene Mineral Jaipurit (Graukobalterz) ist CoS; stahlgrau-gelbstichig, D = 5,45; seine Individualität wird bestritten (s. Doelter[329])).

Aus Co—S-Schmelzen ist CoS nicht rein zu erhalten, vgl. Fig. 151, Kurve cd. Bei mäßigem Erhitzen von Co mit überschüssigem S entsteht nach Proust[3]) ein Produkt, das ungefähr CoS entspricht, es läßt sich durch Erhitzen mit S im CO_2-Strom bei 450—500⁰ auf die stöchiometrische Zusammensetzung bringen, nimmt aber bei weiterem Erhitzen noch wesentlich mehr S auf (Scheuer[265])).

Aus CoO und S erhielt Proust[3]) CoS; nach Caglioti und Roberti[469]) schmilzt man CoO und S unter Kohleschicht ein und erhitzt das Produkt 95 Stunden im N_2-Strom auf 600—700⁰; es enthält dann 1,8% überschüssigen Schwefel. — Aus Co_2O_3 und H_2S erhielt Scheuer[265]) zwischen 250 und 700⁰ Gemische von CoS mit S-reicheren Sulfiden, in denen bei steigender Temperatur die CoS-Menge zunahm.

Aus $CoSO_4$ erhielt Schweder[58]) CoS durch Erhitzen in H_2 oder CO; Mourlot[106a]) reduzierte in einem kleinen Lichtbogenofen $CoSO_4$ durch C zu CoS. Aus $CoSO_4$ und H_2 (Verfahren von Ebelmen[31a])) erhielt Carnot[61]) Produkte, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur wechselte.

Das wasserhaltige Kobaltsulfid liefert bei vorsichtigem Trocknen CoS; Caglioti und Roberti[469]) erhitzten zu diesem Zweck 90 Stunden von 100 bis 540⁰ in Stickstoff. Das nur bis 300⁰ getrocknete Sulfid ist pyrophor.

Deutlich kristallisiertes CoS wurde von Hiortdahl[46]) durch Schmelzen von $CoSO_4$ mit BaS und viel NaCl in zarten prismatischen Kristallen (4—5 mm

Literatur S. 610.

lang) erhalten. Das von Weinschenk[79]) durch Erhitzen von CoO mit Schwefel und Ammoniumchlorid gewonnene Produkt (reguläre Oktaeder, nicht analysiert) dürfte wohl Co_3S_4 gewesen sein. Dagegen erhielt er CoS in milleritähnlichen Kristallen durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit essigsaurer Ammoniumrhodanidlösung im geschlossenenen Rohr bei 230—250°; durch Zerfall des gebildeten $CS(NH_2)_2$ entsteht ein hoher H_2S-Druck. Über technische Herstellung von CoS als metallurgisches Zwischenprodukt s. Papencordt[256]) und Richardson[266]).

Physikalische Eigenschaften: Grau oder graugelb; Kristalle zinnweiß[79]) oder stahlgrau, dem Millerit (Haarkies NiS) ähnlich[46, 79]). Kristallstruktur: Hexagonal-holoedrisch, Raumgruppe D_{6h}^4 (Nickelarsenid-Typus), 2 Molekeln im Elementarkörper;

Gitterkonstanten: a = 3,37 Å; c = 5,14 Å; c/a = 1,52 (De Jong, Willems[358]))
a = 3,385 Å; c = 5,20 Å; c/a = 1,54 (Caglioti, Roberti[469]))

Abstand Co—S = 2,33 Å; Co—Co = 2,57 Å. Vgl. auch Goldschmidt[332]) und Alsén[316]).

Dichte D = 5,45[74]); berechnet aus Gitterkonstanten D = 5,98[358]) oder D = 5,83[469]). Schmelzpunkt s. oben S. 569.

Absorption und Emission von Strahlung. CoS absorbiert stark im Ultraviolett (Kimura, Takewaki[400])). Die K-Absorptionskante für Röntgenstrahlen liegt bei λ = 5010,9 X.E. (FeS hat 5011,4, NiS hat 5011,3) (Stelling[399])). Über K-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels in CoS vgl. Lundquist[451]).

Magnetisches Verhalten. CoS ist nach Friedrich[168]) und Hiortdahl[46]) nicht ferromagnetisch, nach Wiedemann[48]) paramagnetisch. Klemm und Schüth[487]) stellten etwas feldstärkeabhängigen Paramagnetismus fest, der je nach Herkunft und thermischer Vorbehandlung des Präparates schwankte. Bei 20° C wurde für $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ 227—300 (für H_{Max} = 2040 Oe) erhalten. Die Schwankungen von χ_{Mol} sind nicht durch Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung oder durch ungenügende Homogenisierung der Präparate (bei ihrer Herstellung aus einem Gemenge der Elemente durch Erhitzen desselben im Vakuum) zu erklären. Die Temperaturabhängigkeit von χ_{Mol} ist gering und uneinheitlich. CoS verhält sich im magnetischen Felde wie eine metallische Verbindung.

Gepreßtes CoS-Pulver leitet unipolar-elektrolytisch (Trey[317])). Über lichtelektrische Empfindlichkeit und Kathodenfall vgl. Aulenkamp[290]) und Rohde[152]).

Chemisches Verhalten: Über den thermischen Zerfall, sowie über Entschwefelung durch H_2 ist bereits oben (S. 570) berichtet worden. SO_2 wirkt nach Milbauer und Tuček[345]) bei hoher Temperatur entschwefelnd unter Bildung von Oxyd ($CoS + 2\,SO_2 \rightarrow CoSO_4 + 2\,S$; $CoSO_4 \rightarrow CoO + SO_3$). Kohle befördert die Abgabe von S gleichfalls (Schweder[58]), Mourlot[106a])). Bei Entzündung eines CoS-Al-Gemisches (Thermitverfahren) erfolgt unter sehr heftiger Reaktion Metallbildung[255]).

Beim Erhitzen von CoS an Luft oder Sauerstoff (Abrösten) beginnt reichliche SO_2-Abgabe etwa bei 700° (Friedrich[189])). Wasserdampf wirkt bei Rotglut nur langsam ein (Regnault[16])); unter erhöhtem Druck kann die Reaktion $CoS + H_2O \rightarrow CoO + H_2S$ weitgehend durchgeführt werden (McLarty[205])). In Berührung mit Wasser wird CoS (unter Mitwirkung von O_2!) zu $CoSO_4$ oxydiert (Hiortdahl[46])). In Säuren (selbst Essigsäure) löst sich nach Hiortdahl[46]) CoS (auch kristallisiertes) auf. Nach Scheuer[265]) ist CoS in HCl nicht leicht löslich. Eine widersprechende Angabe von Weinschenk[79]) bezieht sich auf

Literatur S. 610.

ein nicht als CoS bestimmtes Material (s. oben). Anwendung von CoS als Katalysator besonders bei Hydrierung organischer Stoffe s. Juchnowski[403]), I. G. Farbenind.-A.-G.[304]) und Roberti[461, 461a]).

Wasserhaltiges Kobaltosulfid

Darstellung

Fällung mit Sulfiden: Aus Co¨-Lösungen wird durch Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsulfid CoS · aq gefällt. Von den vielen Autoren seien nur einige neuere genannt: Jellinek, Zakowski[314]), Ruff, Hirsch[315]), Caglioti, Roberti[469]), Vorschrift für gut filtrierbare Niederschläge bei Strohmeier[267]). Bei Zutritt von Luft oder bei Anwendung von Polysulfiden mischt sich dem CoS · aq Schwefel bei; auch können dann beträchtliche CoS-Mengen (kolloid?) gelöst werden (de Koninck[84a, 91]), Villiers[88])); nach Chesneau[98]) wird ein Persulfid Co_2S_7 gebildet, das sich im Überschuß von Polysulfid löst. — Alkalisulfidlösung verwandelt auch $K_3(Co(NO_2)_6)$ in CoS · aq[398]).

Fällung mit H_2S: Aus neutralen oder schwachsauren Co¨-Lösungen fällt H_2S das CoS · aq; die Fällung ist bei höherer Azidität unvollständig oder bleibt ganz aus (Baubigny[72]), Delffs[62a])); auch Aufschlämmungen von $Co(OH)_2$ oder $CoCO_3$ werden durch H_2S in CoS · aq verwandelt. Diese Verhältnisse sind vielfach wegen ihrer Bedeutung für die Analyse untersucht worden und werden unter „Verhalten gegen Säuren" näher besprochen.

Fällung mit Thiosulfat: Beim Erhitzen von Co¨-Lösungen mit S_2O_3''-Lösungen scheidet sich CoS · aq ab, meist nur unvollständig (Gibbs[43]), Terreil[83]), Faktor[118])); erhitzt man im geschlossenen Rohr auf 120° oder höher, so wird alles Co abgeschieden (Gibbs[43]), Norton[125])).

Andere Bildungsweisen: $Na_2S_2O_4$ fällt in der Hitze CoS · aq (Brunck[138])), und ebenso Thioacetat (Schiff, Tarugi[92])).

Physikalische Eigenschaften: Gefälltes CoS · aq ist ein schwarzer, feinkörniger Niederschlag; lufttrocken ein schwarzes Pulver. Sehr langsam gebildete Präparate (Baubigny[72])) sollen kristallinisch sein.

Die magnetische Suszeptibilität ist viel stärker als die des Kobalthydroxydes und vermindert sich bei mehrfachem Erhitzen unter Wasser (Veil[401])).

Chemisches Verhalten: Die Bildungswärme aus den Elementen wurde von Thomsen[62]) aus der Reaktion $CoSO_4 \cdot aq + Na_2S \cdot aq = CoS$ (gefällt) $+ Na_2SO_4 \cdot aq + 16{,}31$ kcal zu 21,71 kcal berechnet.

Die Entwässerung zu CoS läßt sich bei vorsichtiger Erhitzung im indifferenten Gas durchführen (s. S. 570); auch beigemischter Schwefel ist auf diesem Wege zu entfernen.

Löslichkeit in Wasser: Bei 18° fand Weigel[164]) aus dem elektrischen Leitvermögen eine Löslichkeit von $41{,}6 \cdot 10^{-6}$ Mol CoS/l; Mickwitz[462]) erhielt aus kolorimetrischen Bestimmungen an kolloiden CoS-Lösungen (Raumtemperatur) Löslichkeitswerte von $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ g Co/100 g Lösung, und $1 \cdot 10^{-5}$ g Co/100 g Lösung; der erste soll sich auf Co(SH)(OH), der zweite auf $Co(SH)_2$ beziehen. Das Löslichkeitsprodukt [Co¨] [S″] wurde von Brunner und Zawadzki[204]) aus der Bildungswärme nach der Formel von Bodländer zu $3{,}0 \cdot 10^{-26}$ berechnet.

Verhalten gegen Säuren: Aus der analytischen Praxis ist bekannt, daß — ebenso wie bei Nickel — neutrale und schwach essigsaure Co¨-Lösungen durch H_2S mehr oder weniger vollständig gefällt werden, nicht aber mineral- oder stark

Literatur S. 610.

essigsaure Lösungen; dagegen ist das ausgefällte CoS · aq in verdünnten, nicht oxydierenden Mineralsäuren nicht oder nur langsam löslich. Im einzelnen hängt die Abscheidung des Sulfides von der $Co^{\cdot\cdot}$-Konzentration, Azidität, Temperatur, Sättigungsgrad (Druck) und Einwirkungsdauer des H_2S, Elektrolytzusätzen usw. ab (Baubigny[72]), Wackenroder[22]), de Koninck[84a, 91]), Delffs[62a]), Terreil[83]), Bruni, Padoa[146])). Moser und Behr[303]) fanden an gefälltem CoS (3 Stunden nach Herstellung), daß eine mit H_2S gesättigte 2 n-H_2SO_4 bei 20° 0,0156 g CoS/l löst. Von Haring und Leatherman[450]) wird angegeben, daß in Lösungen, die geringere Azidität haben als $p_H = 3,93$, die Fällung des CoS quantitativ erfolgt.

Der Widerspruch, der darin liegt, daß das einmal gefällte CoS sich in solchen Säuren, die seine Fällung verhindern, nicht wieder löst, findet nach Herz[126]) in gewissem Grade dadurch seine Aufklärung, daß CoS unmittelbar nach seiner Fällung wesentlich leichter von Säuren angegriffen wird als nach längerer Zeit. Herz nimmt eine Polymerisation an; es könnte sich aber auch um eine mehr physikalische oder kolloidchemische Alterungserscheinung handeln, wie sie bei Hydroxyden häufig vorkommt; die analogen Verhältnisse beim Nickelsulfid sind von Thiel und Ohl[188]), sowie Thiel und Gessner[238]) eingehend untersucht und durch die Bildung mehrerer Formen des NiS von verschiedener Beständigkeit gegen Säuren gedeutet worden.

Ein Gemisch von 0,5 n-Mineralsäuren mit wenig H_2O_2 löst CoS · aq nach Komarowsky[375]) leicht auf.

Weitere Reaktionen: Gefälltes CoS oxydiert sich an der Luft (feucht) zu $CoSO_4$ (Winkelblech[14]), Chesneau[98]), Herz[126])); das durch $Na_2S_2O_3$ gefällte (Gibbs[43])) scheint widerstandsfähiger zu sein. Ozon oxydiert leicht (Mailfert[66])); auch an Kohle adsorbierter Sauerstoff oxydiert in alkalischem Medium (Feigl[268])).

Farblose Lösungen von $(NH_4)HS$ wirken auch bei 200° unter Druck nicht ein (Stanek[107])).

Durch kathodische Polarisation kann CoS unter Entwicklung von H_2S reduziert werden (Fischbeck, Einecke[402])).

In verdünnter KCN-Lösung löst sich CoS — im Gegensatz zu NiS — nicht in der Kälte, wohl aber bei Erwärmen (Guyard[55]), Haidlen, Fresenius[28])), ähnlich ist das Verhalten von NH_4CNS-Lösung[55]).

Über das Verhalten von CoS gegen wässerige Lösungen von $Ag^{\cdot}$-, $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$-, $Zn^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot}$-salzen und von NH_4Cl s. Anthon[21]), Schürmann[75a]), Cammerer[84]), Clermont[63]), Palmer[232]).

Co_3S_4

ist der Hauptbestandteil der Kobaltmineralien der Linnéitgruppe, deren Hauptvertreter der Linnéit (Synonyma: Kobalt-Nickelkies, Koboldin, Kobaltkies, Siegenit, Müsenit) ist. Weiter gehören dieser Gruppe Carollit und Sychnodymit an. Es sind dies meist isomorphe Gemische der Formel R_3S_4, in der R neben Co auch Ni, Fe oder Cu sein kann. Erst neuere röntgenspektrographische Untersuchungen haben über die Konstitution dieser Mineralien Klarheit gebracht.

Darnach haben alle erwähnten Minerale das gleiche kubisch-flächenzentrierte Gitter mit 8 Molekülen R_3S_4 im Elementarwürfel. Messungen der Gitterkonstanten führten für die natürlich vorkommenden Stoffe, die Co_3S_4 als Hauptbestandteil enthalten, zu Werten von a, welche je nach der untersuchten Varietät zwischen 9,398 und 9,434 Å liegen (Menzer[325, 360]), De Jong und Willems[361]), De Jong

Literatur S. 610.

und Hoog[362]), Holgersson[363]), Natta und Passerini[455])). De Jong und Willems[361]) konnten auch bei künstlich dargestelltem Co_3S_4 (s. unten) die Kristallstruktur und die Dimensionen der Linnéitmineralien bestätigen.

Aus den Gitterdimensionen berechnen Natta und Passerini[455]) eine Dichte von 4,87, während sich die gemessene Dichte des Linnéits zwischen 4,81 und 4,85 bewegt. Bei 40° beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient des Linnéits nach Fizeau[81]) $1{,}037 \cdot 10^{-6}$, der Zuwachs desselben pro Celsiusgrad $1{,}59 \cdot 10^{-9}$.

Nach den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen gehören diese Mineralien und künstliches Co_3S_4 zur Raumgruppe O_h^7 und zeigen somit Spinelltypus; ihnen kommt daher die Sulfosalzformel $R^{II}R_2^{III}S_4$ zu. Natta und Passerini[455]) nehmen für die Linnéit-Mineralien die Formel $(NiCu)(CoNiFe)_2S_4$ an. Weitere Angaben für die angeführten sowie andere kobaltärmere Mineralien desselben Typus bei Doelter[326]).

Die *Darstellung* von Co_3S_4 erfolgt nach de Sénarmont[32]) (bestätigt durch Scheuer[265])) durch Erhitzen von $CoCl_2$-Lösung mit Kaliumpolysulfid auf ~160°. Co_3S_4 fällt dabei als schwarzgraues Pulver aus. De Jong und Willems[358, 361]) erhielten dieses Sulfid durch zehnstündiges Erhitzen von gefälltem CoS auf 400—450° in H_2S. In einem Falle haben I. und L. Bellucci[174]) bei ihren Versuchen zur Darstellung von Co_2S_3 (s. unten) ein der Formel Co_3S_4 ungefähr entsprechendes Produkt erhalten. Bei ~480° beginnt nach Joly[233]) Co_3S_4 Schwefel abzugeben. Von Schwefelmonochlorid wird die Verbindung nach E. F. Smith[108]) im Bombenrohr zersetzt.

Kobaltisulfid, Co_2S_3, bildet sich nach Berzelius[10a]) durch Erhitzung von CoO · CoS (s. unten) oder von Co_2O_3 mit H_2S unterhalb Rotglut (vgl. auch Schumann[57])). Scheuer[265]) erhielt aus Co_2O_3 und H_2S zwischen 450 und 700° nur Gemische von Co_2S_3 mit anderen Sulfiden, dagegen aus CoS und Schwefel bei 350—400° reines Co_2S_3. Entgegen der Angabe von Fellenberg[25]), welcher Co_2S_3 durch Verschmelzen von $CoCO_3$ mit K_2CO_3 und S bei „Weißglut" erhalten hat, konnte Schneider[53]) auf diesem Wege nur ein unreines Produkt gewinnen; sehr reines Co_2S_3 war jedoch durch Verschmelzen von $CoCl_2$ (1 Tl.) mit Na_2CO_3 (6 Tle.) + S (6 Tle.) zu erhalten. Diese Angabe ist von I. und L. Bellucci[174]) bestätigt worden, die aber $CoCO_3$ benutzten. Co_2S_3 bildet eisengraue Mikrokristalle (Sechsecke?)[53, 174]) D = 4,8[75]). Verliert bei Erhitzen Schwefel; gegen H_2O beständig[174]), wird von HCl und von Königswasser auch in der Hitze nur langsam angegriffen[265, 53]).

Als Co_2S_3 werden auch die aus Kobaltiamminen durch Sulfide gefällten wahrscheinlich wasserhaltigen Niederschläge bezeichnet[45, 262]), die — im Gegensatz zu dem entsprechenden Nickelsulfid — in KCN-Lösung nicht löslich sind[45]).

Kobaltdisulfid, CoS_2, bildet wahrscheinlich einen Bestandteil des Kobaltpyrites $(CoFe)S_2$, des Kobalt-Nickelpyrites und des Hengleinites $(CoNiFe)S_2$. Ein „Bravoit" von Mechernich enthält nach Kalb und Mayer[328]) 7,12% CoS_2; siehe auch de Jong und Willems[364]). Über sonstige Eigenschaften CoS_2 enthaltender Mineralien vgl. Doelter[327]).

CoS_2 erhielt Scheuer[265]) beim Erhitzen von Co mit Schwefel auf 175—225° (90 Min.), während de Jong, Willems[364]) CoS mit S über 30 St. auf 170° erhitzten. Aus geglühtem Kobaltoxyd und Schwefel entsteht es nach Setterberg[10]) beim Glühen unterhalb Rotglut; ähnlich verfuhren Playfair, Joule[30]).

Durch Erhitzen von Co_2O_3 in H_2S unter Rotglut und Ausziehen der Masse mit Salzsäure wurde CoS_2 von Setterberg[10]) erhalten und auf demselben Wege — aber mit 15% CoS — auch von Scheuer[265]).

Literatur S. 610.

CoS_2 ist ein schwarzes Pulver ohne Glanz[10]. Nach de Jong und Willems[364]) kristallisiert CoS_2 kubisch; Raumgruppe T_h^6 (Pyritstruktur) mit a = 5,64. Dichte D = 4,269 (Playfair, Joule[30])); aus den Gitterdimensionen berechnet sich D = 4,55[364]).

CoS_2 gibt bei Erhitzen unter Luftausschluß Schwefel ab; es wird von nichtoxydierenden Säuren oder Alkalihydroxyden nicht angegriffen[10, 265]).

Kobalt-oxy-sulfid, Co_2OS, soll nach Arfvedson[8]) durch Überleiten von H_2 über erhitztes Kobaltsulfat entstehen (vgl. auch Berzelius[10a]) und Schumann[57])). Einheitlichkeit zweifelhaft.

Verbindungen von Kobaltsulfiden mit anderen Sulfiden

Kobalt-Kaliumsulfid. Beim Verschmelzen von Co oder $CoCl_2$ mit K_2CO_3 und Schwefel erhielt Schneider[53]) nach Auslaugen der Schmelze in H_2O weißgraue, hexagonale Blättchen, die er als (unreines) Kobaltkaliumsulfid betrachtete (vgl. hierzu jedoch Co_2S_3, S. 575). Beim Zusammenschmelzen von CoO mit überschüssigem KCNS bei Rotglut wurde von Milbauer[139]) eine metallisch glänzende Masse erhalten, der die ungewöhnliche Formel $K_2Co_{11}S_{10}$ beigelegt wird. Vgl. auch [292]).

$Al_2S_3 \cdot CoS$ entsteht nach Houdard[156]) durch Erhitzen eines Gemisches von Al und Co in H_2S. Nach Ausziehen in H_2O bleiben goldgelbe Blättchen, die an der Luft rasch dunkel werden.

Kobaltsulfarsenide. CoAsS kommt als Kobaltglanz (Synonyma: Glanzkobalt, Kobaltit, Glanzkobaltkies, hexaedrischer Kobaltkies) in der Natur vor. Es sind dies stahlgraue bis silberweiße Mineralien mit rötlichem bis violettem Strich. Ferner enthalten auch der Gersdorffit (NiFeCo)AsS, der Stahlkobalt x(FeAsS) · (CoAsS) und der Alloklas (CoFe)(AsBi)S Sulfarsenide des Kobalts. Die meisten Kobaltglanze sind ein Gemisch von CoAsS, Arsenkies und mitunter auch Pyrit.

Der Kobaltglanz gehört in die Raumgruppe T^4 zur tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse. Die Gitterkonstante beträgt nach Rinne und Mehling[263]) a = 5,65 ± 0,02 Å. Weitere Einzelheiten besonders hinsichtlich Vermutungen über eine andere Kristallsymmetrie und Paramorphosen, sowie physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten der einzelnen Mineralien siehe Doelter[329]).

Die Gleichgewichte der Systeme Pb—Co—S und Ni—Co—S sind von Guertler und Schack[282]) hauptsächlich mikroskopisch untersucht worden; s. auch Legierungen von Kobalt mit Blei.

Kobaltselenide

Als selbständige Mineralien sind Kobaltselenide nicht bekannt; geringe Mengen von Kobalt sind enthalten in Clausthalit (PbSe), Zorgit (Pb, Cu)Se und Naumannit (Ag_2, Pb)Se; näheres siehe bei Doelter[330]).

Von den künstlich hergestellten Seleniden sind einige noch nicht sicher als Verbindungen charakterisiert. Berzelius[5, 10a]) hat zuerst festgestellt, daß Co und Se sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung vereinigen. Die Masse gibt bei stärkerem Erhitzen überschüssiges Se ab, schmilzt und ist nach Erstarren metallglänzend und von blättrigem Bruch.

Co_2Se soll nach Fonzès-Diacon[116]) als silberweiße Masse entstehen, wenn die selenreicheren Verbindungen bei hoher Temperatur (Weißglut) in H_2 geglüht werden; da bei längerem Erhitzen noch Se abgegeben wird, fehlt der Nachweis, daß eine Verbindung vorliegt.

Literatur S. 610.

Kobaltoselenid, CoSe, wird erhalten, wenn Kobalt bei dunkler Rotglut im H_2-Strom mit Se-Dampf behandelt wird (Little[34]), Fonçès-Diacon[116])) oder wenn man über CoO oder $CoCl_2$*) bei heller Rotglut H_2Se leitet[116]). Goldschmidt[332]) bereitete CoSe durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Co und Se in indifferenter Atmosphäre (s. Einleitung). Durch Fällung einer $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung mit H_2Se ist CoSe von Reeb[49]) dargestellt worden; Moser und Atynski[308]) erhalten ein reines Produkt, indem sie unter Luftausschluß in eine alkoholische H_2Se-Lösung unter Durchleiten von H_2Se eine $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung eintropfen.

Trocken erzeugtes CoSe ist eine spröde Masse oder ein graues Pulver[34, 116]). Gefälltes CoSe ist schwarz und amorph.

CoSe gehört dem hexagonal-holoedrischen Kristallsystem an; Raumgruppe D_{6h}^4 mit 2 Molekeln im Elementarkörper.

Gitterkonstanten	nach [332])	nach [359])	nach [358])
a =	3,59	3,614 ± 0,003	3,60 Å
c =	5,27	5,278 ± 0,004	5,27 Å

Dichte, gef. = 7,647[34]); berechnet aus den Gitterkonstanten: D = 7,80[359]) oder 7,78[358]). CoSe ist bei hoher Temperatur schmelzbar[34]).

Die Bildungswärme wurde aus den von Fabre[70]) ermittelten Wärmetönungen der Reaktionen: $CoSO_4$ (gelöst) + Na_2Se (gelöst) = Na_2SO_4 (gelöst) + CoSe (gefällt) + 33,7 kcal und CoSe (krist.) + 9 Br (fl.) + aq = ⋯ + 102,3 kcal von Berthelot[106b]) berechnet:

$$Co + Se(Met.) = CoSe\ (gefällt) + 13{,}9\ kcal;$$
$$Co + Se(Met.) = CoSe\ (krist.) + 9{,}9\ kcal.$$

Die von Fabre selbst berechneten Zahlen weichen hiervon erheblich ab; ebenso sind die nach Fabres Messungen berechneten Werte in Int. Crist. Tabl. V, 192 abweichend. Es scheinen Druck- oder Rechenfehler vorzuliegen.

CoSe (trocken bereitet) wird von HCl (bei Rotglut) unter Bildung von H_2Se angegriffen; Chlor zersetzt; konzentrierte HCl wirkt wenig ein, dagegen löst Bromwasser leicht. Sauerstoff gibt bei Erhitzen CoO und SeO_2. Einwirkung von H_2 s. bei Co_2Se[116]).

CoSe (gefällt) ist in verdünnten Säuren auch in der Hitze unlöslich; in konzentrierten Säuren wird langsam H_2Se entwickelt; in trockenem Zustand ziemlich beständig; Oxydation liefert $CoSeO_3$[308]). Se_2Cl_2 führt in $CoCl_2$ über[331]).

Co_3Se_4 erhielt Fonçès-Diacon[116]) aus $CoCl_2$ bei dunkler Rotglut durch einen mit H_2Se und HCl beladenen N_2-Strom. Glänzende Kristallmasse aus violettgrauen mikroskopischen Oktaedern; isomorph mit Linnéit, Co_3S_4; D (15°) = 6,54; Verhalten gegen Reagenzien wie CoSe[116]).

Co_2Se_3 entsteht als graue geschmolzene Masse bei dunkler Rotglut aus $CoCl_2$ und H_2Se[116]).

$CoSe_2$ entsteht aus $CoCl_2$ und H_2Se unterhalb Rotglut[116]); de Jong und Willems[384]) haben die Verbindung durch längeres Erhitzen von CoSe mit überschüssigem Se bei 230° (Vakuum) erhalten, aber von glasigem Se nicht getrennt. Violettgraues, brüchiges Produkt[116]). $CoSe_2$ kristallisiert nach de Jong und Willems[384]) regulär mit Pyritstruktur; Raumgruppe T_h^6, dyakisdodekaedrisch. Basiskante a = 5,854 ± 0,003 Å, Abstand Co—Se = 2,41 Å, berechnete Dichte 7,18; vgl. auch Goldschmidt[332]). Verliert bei Erhitzen leicht Se[116]).

*) Im Original steht Kobaltchlorat, doch geht aus den folgenden Angaben hervor, daß $CoCl_2$ gemeint ist.

Literatur S. 610.

Co_5Se_6 (= $Co_3(CoSe_3)_2$) erhält man nach Meyer und Bratke[292]) beim Verschmelzen von Co-Pulver mit überschüssigem Selen und K_2CO_3 bei 1250° in glimmerartigen Blättchen, wenn die Schmelze mit Wasser ausgezogen wird; an Luft beständig, in Königswasser löslich.

Kobalttelluride

sind als Mineralien nicht bekannt. Lediglich der Melonit ($NiTe_2$) amerikanischer Herkunft enthält etwas Kobalt. Dargestellt wurden nur die Verbindungen CoTe und Co_2Te_3.

Kobaltotellurid, CoTe, hat Fabre[71, 73]) durch Erhitzen eines gepulverten Gemisches von Kobalt und Tellur im Stickstoffstrom gewonnen. Vgl. auch Margottet[63a]). Es entstand eine braune kristallinische Masse von etwa der Formel entsprechender Zusammensetzung, die sich an feuchter Luft langsam zersetzte. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird das Produkt nicht angegriffen, vgl. auch Brukl[305a]). Brom und Bromwasser zersetzen und lösen den Stoff unter Bildung von Kobaltobromid, Bromwasserstoff und telluriger Säure. Kobaltotellurid stellte auch Tibbals[186]) durch Erhitzen von $Co_2Te_3 \cdot 4\,H_2O$ im Wasserstoffstrom dar.

Die Bildungswärme des kristallisierten CoTe aus den Elementen beträgt nach Fabre[71, 73]) 15,3 kcal. Berthelot[106b]) berechnete jedoch aus den Messungen Fabres für Co + Te = CoTe (krist.) + 13,0 kcal.

Nach röntgenspektrographischen Untersuchungen von de Jong und Willems[358]) kristallisiert CoTe hexagonal-holoedrisch in der Raumgruppe D_{6h}^4. Die Dimensionen des Elementarparallelepipeds mit 2 Molekeln sind: a = 3,89 ± 0,002, c = 5,36 Å, c/a = 1,380. Nahezu die gleichen Werte erhielten auch Goldschmidt[332]) und Oftedal[359]). Aus diesen Daten berechnet sich eine Dichte von 8,85.

Kobaltitellurid, $Co_2Te_3 \cdot 4\,H_2O$, hat Tibbals[186]) durch Fällung einer Kobaltoazetatlösung mit Tellurnatriumlösung, die ein Polytellurid unbekannter Zusammensetzung (Na_4Te_3?) enthielt, in Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Schwarzer Niederschlag, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft ist. Übergang in CoTe, s. oben.

Legierungen und Verbindungen von Kobalt mit Metallen

Kobalt-Kupfer-Legierungen

Zuerst scheint Guillemin[67]) Cu—Co-Legierungen durch Zusammenschmelzen der Elemente unter einer Schutzdecke hergestellt zu haben.

Zustandsdiagramm

Konstantinow[157]) und Sahmen[175]) haben nach thermischer Analyse, mikroskopischen und magnetischen Untersuchungen fast gleichzeitig das Zustandsdiagramm der Co—Cu-Legierungen aufgestellt; ihre Ergebnisse stimmen aber nur z. T. überein. Da spätere Untersuchungen z. T. anderer Art von Ducelliez[199]), Waehlert[235]), Tammann und Oelsen[435]) Sahmens Ergebnisse bestätigten, so werden diese hier zugrunde gelegt.

Fig. 152 zeigt das Zustandsdiagramm nach Sahmen unter Fortlassung ungesicherter Angaben und ergänzt durch Messungen von Tammann und Oelsen. Temperaturen sind auf Schmelzpunkt Ni = 1451° und Schmelzpunkt Cu = 1084° bezogen. Co und Cu bilden keine Verbindungen, sondern 2 Mischkristallreihen.

Literatur S. 610.

Erstarrung (*primäre Kristallisation*). Entlang ab kristallisieren primär die kobaltreichen Mischkristalle der Zusammensetzung ac. Im peritektischen Punkt b (1110°, Gehalt nicht genau bestimmt) setzen sich die aus kobaltreicheren Schmelzen (c bis b) entstehenden Mischkristalle mit Schmelze teilweise oder vollständig unter Bildung des kupferreichen Mischkristalles b um. Von b bis d kristallisieren primär kupferreiche Mischkristalle ed.

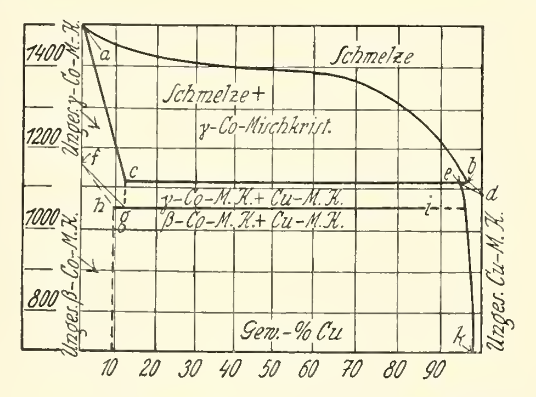


Fig. 152. Zustandsdiagramm des Systems Co-Cu nach Sahmen[175])

Umwandlungen der erstarrten Legierungen (*sekundäre Kristallisation*): Der an Cu gesättigte Kobaltmischkristall c enthält nach Sahmen ungefähr 10% Cu, nach Ducelliez (s. unten) etwa 7%; die Änderung der Sättigungskonzentration mit fallender Temperatur ist nicht bestimmt. Entlang fg gehen die paramagnetischen ungesättigten γ-Co-Mischkristalle in die ferromagnetischen β-Co-Mischkristalle (fh) über. Die magnetische Umwandlung der gesättigten Mischkristalle (im Konglomerat) vollzieht sich auf gi (1050°). Über den Einfluß des Kupfers auf die bei etwa 470° stattfindende $\beta \rightleftarrows \alpha$-Co-Umwandlung ist nichts bekannt.

Für die Zusammensetzung des kupferreichen Mischkristalls e fand Sahmen 4,5% Co, Corson[436]) ebenfalls 4,5%; aus der von Reichardt[121]) (s. unten) ermittelten elektrischen Leitfähigkeit leitete Guertler[150]) 5% ab; auch Potentialbestimmung von Ducelliez[195, 199]) (s. unten) führten zu 5%. Auf Grund der Tatsache, daß die kupferreichen Mischkristalle im Gegensatz zu den Co-reichen nur äußerst schwach magnetisch sind, ist es Tammann und Oelsen[435]) gelungen, die Änderung der Sättigungskonzentration, also die Löslichkeitslinie des Co in Cu bis 442° durch magnetische Messungen festzustellen, indem sie die spezifische Magnetisierung von Proben mit 0,5—5% Co nach Abschrecken von verschiedenen Temperaturen bestimmten. Ihre Ergebnisse (entsprechend Kurve ek in Fig. 152) sind:

t° C =	1070	1010	985	945	890	800	690	545	442	20°
Gew.% Co =	4,51	3,75	3,52	3,07	2,51	1,72	0,94	0,33	0,22	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$ (ber.)

Bis etwa 400° abwärts werden die Werte durch die Gleichung $\log(\text{Gew.-\% Co}) = 2269/T + 2{,}343$ wiedergegeben.

Auch Corson[436]) fand mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit von Co in Cu.

Die röntgenographische Untersuchung von Vegard und Dale[386]) der Legierungen mit 25, 50 und 75 Mol-% Co zeigte, daß die Interferenzlinien gegenüber denen der Elemente nur sehr wenig verschoben sind. Während reines Co die Gitter von hexagonalem und kubischem Co nebeneinander erkennen ließ, trat in Gegenwart von Cu nur das kubische Gitter auf. Aus den Verschiebungen der Linien berechnet sich (nach dem Additivitätsgesetz), daß im Cu-Gitter 13% der Atome durch Co, im Co-Gitter 8% der Atome durch Cu ersetzbar sind. Von den oben angegebenen Konzentrationen für die Grenzmischkristalle weichen diese Zahlen recht erheblich ab.

Literatur S. 610.

Eigenschaften

Die Co—Cu-Legierungen sind nach Sahmen[175]) von 15% Cu ab im Bruch, von 40% ab auch im Schliff rot (vgl. auch Guillemin[67])). Sie sind gut zu bearbeiten. Gegossene und abgedrehte Stäbe mit 5% Co hatten eine *Zugfestigkeit* von 34 kg/mm² und 15% Dehnung; nach dem Schmieden jedoch 40 kg/mm² und 10% (Guillemin[67])). Die *Härte* ist nach Sahmen[175]) bei Cu-reichen Legierungen = 3, bei Co-reichen = 4 der Mohsschen Skala. Rockwellhärten s. unten bei Magnetismus. Im Anschluß an Angaben von Corson[256a]) stellte Smith[437]) fest, daß Legierungen mit 1—5% Co bei Abschrecken von 900° und Anlassen auf 500° oder bei geeigneter Kühlung an Luft härtbar (vergütbar) sind; für eine Legierung von 3,6% Co ergab sich so eine maximale Rockwellhärte (B 1/16, 100 kg) von 58,3; diese „Abscheidungshärtung" steht im Einklang mit der oben mitgeteilten Löslichkeitslinie des Co in Cu.

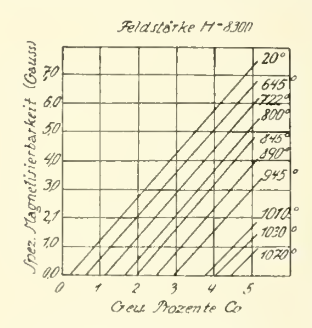


Fig. 153. Spez. Magnetisierbarkeit von Co-Cu-Legierungen in Abhängigkeit vom Co-Gehalt und von der Temperatur nach Tammann und Oelsen[435]).

Magnetische Umwandlung der Co-reicheren Co—Cu-Legierungen ergibt sich aus Fig. 152 (vgl. auch Tammann[182])). Für Legierungen von 0,5 bis 5% haben Tammann und Oelsen[435]) die spezifische Magnetisierung (S) in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 153 dargestellt. S ist (bei gleichem Co-Gehalt) um so kleiner, je höher die Abschrecktemperatur liegt; d. h., je weniger magnetischer Co-Mischkristall sich aus den schwach magnetischen Cu-Mischkristallen ausscheidet. Diese Messungen ergaben demnach die Löslichkeit von Co in Cu (vgl. S. 579).

Die *Koerzitivkraft* nach Messungen von Kussmann und Scharnow[411]) ist in Tab. 190 angegeben.

Tabelle 190

Härte und Koerzitivkraft von Co—Cu-Legierungen nach Kussmann und Scharnow[411])

% Co	% Cu	Struktur	Härte nach Rockwell	Koerzitivkraft in Gauss
100	—	—	108	21,3
95	5	Mischkrist.	84	3,1
91,5	8,5	Mischkrist.	78	2,0
50	50	Het. Gemenge	59	42,5
20	80	Het. Gemenge	47	35,5
5	95	Het. Gemenge	30	35,0

Die Zahlen zeigen, daß die heterogenen Gemenge gegenüber den Mischkristallen sehr erhöhte Koerzitivkraft besitzen.

Das *elektrische Leitvermögen* ($1/\rho_{20}$) und dessen Temperaturkoeffizienten ($d\rho/\rho_0 dt$) der Co—Cu-Legierungen sind von Reichardt[121]) z. T. an gegossenen Stäben, z. T. an gezogenen Drähten gemessen worden; die Ergebnisse findet man in Fig. 154. Guertler[150]) hat aus diesen Zahlen die Sättigungsgrenze der Mischkristalle abgeleitet (s. oben).

Die *Thermokraft* der Co—Cu-Legierungen gegen reines Kupfer ist im oberen Teil von Fig. 154 nach Reichardt[121]) mitgeteilt; man erkennt auch hier die

durch das Auftreten der Konglomerate bedingten Unstetigkeiten (vgl. Zustandsdiagramm Fig. 152).

Die *EMK der Ketten* Co | n-$CoSO_4$ | $Co_{1-x}Cu_x$ ist von Ducelliez[195, 199]) gemessen worden. Von 0—7% Cu steigt die EMK an, dann folgt bis 70% ein sehr langsames, von 70—95% rasches Steigen; bei 95% ändert sich die Richtung der Kurve unstetig; im wesentlichen ist dieser Verlauf mit dem Zustandsdiagramm in Übereinstimmung.

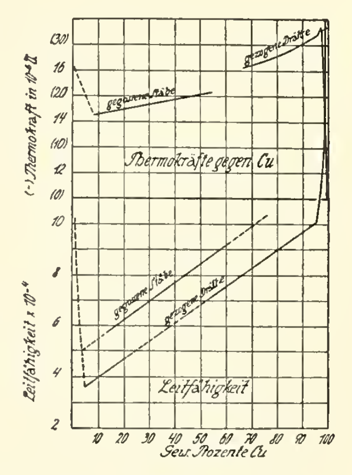


Fig. 154. Leitfähigkeit und Thermokraft von Co-Cu-Legierungen gegen Cu in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt nach Reichardt[121]).

Ternäre Legierungen mit Co und Cu

Co—Cu—Si. Von diesen Legierungen sind Struktur und Festigkeitseigenschaften von Corson[436]) näher untersucht worden.

Co—Cu—Be-Legierungen sind bei [368, 490]) behandelt.

Co—Cu—Zn s. S. 584, **Co—Cu—Al** s. S. 588, **Co—Cu—Mo** s. S. 603, **Co—Cu—W** s. S. 608, **Co—Cu—Cr** s. S. 599, **Co—Cu—Sn** s. S. 593.

Festigkeit, Dehnung, Vergütung von Cu—Co-Legierungen, welche Zusätze anderer Metalle enthalten, (Sonderbronzen) s. Claus[463]).

Kobalt-Silber-Legierungen

Nach Petrenko[158]) mischen sich Kobalt und Silber bis 1600° überhaupt nicht. Man erhält bei der thermischen Analyse lediglich Haltepunkte bei den Schmelzpunkten der beiden Metalle. Ducelliez[195]) konnte dementsprechend homogene Legierungen nicht herstellen, und seine Potentialmessungen bestätigten, daß zwischen den Elementen weder Verbindungen noch Mischkristalle auftreten.

Tammann und Oelsen[435]) haben die Löslichkeit des Kobalts in Silber nach der magnetischen Methode bestimmt und erhielten zwischen 1000 und 1200° im Mittel eine Löslichkeit von 0,00055% Kobalt. Beim Auflösen von Kupfer-Kobaltmischkristallen mit 4% Kobalt stieg die Löslichkeit des Kobalts in Silber bei 1000° auf 0,0007%, bei 1200° auf 0,0011% Kobalt.

Angaben über elektrolytische Herstellung von Co—Ag-Legierungen aus Lösungen bei Marino[260a]) und Masaki[473]).

Kobalt-Gold-Legierungen

Über das spezifische Gewicht von Kobalt-Goldlegierungen berichtet Hatchett[2]). Sonstige Angaben liegen in der älteren Literatur nicht vor.

Das **Zustandsdiagramm** der Kobalt-Goldlegierungen hat Wahl[196]) nach thermischer Analyse, mikroskopischen und magnetischen Beobachtungen angegeben. Geschmolzen wurde im Kohlerohrofen unter Stickstoff. Temperaturen beziehen sich auf Smp. Au = 1064°, Smp. Ni = 1451°.

Kobalt und Gold sind nach Fig. 155 im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar, im festen nur von 0—5,5 und von 96,5—100% Kobalt. Es sind keine Verbindungen nachweisbar. Der eutektische Punkt liegt bei 998° und etwa 10% Kobalt. Die oberhalb des magnetischen Umwandlungspunktes von Kobalt, dem kein thermischer Effekt entspricht, sich ausscheidenden kobaltreichen Mischkristalle sind mit γ-Kobalt, die goldreichen Mischkristalle mit Gold isomorph.

Literatur S. 610.

Alle Gold-Kobaltlegierungen bis ~ 95% Au sind schwächer als Kobalt magnetisierbar, die Magnetisierbarkeit mit steigendem Goldgehalt nimmt zunächst sehr rasch, dann von 20% Gold an langsamer und linear auf Null ab.

Kobalt-Beryllium-Legierungen

Masing und Dahl[385]) fanden, daß Kobalt geringe Mengen Beryllium in fester Lösung aufzunehmen vermag. Da die Löslichkeit des Be mit fallender Temperatur sinkt, lassen sich Kobalt-Berylliumlegierungen durch Abschrecken härten. Der Vergütungseffekt ist außerordentlich groß. Die Brinellhärte einer Legierung mit etwa 3% Be kann von 270 auf 650 Brinellgrade erhöht werden. Be-arme Legierungen sind gegen Kaltverformung wenig widerstandsfähig. Zusatz von 5—8% Fe verbessert die Kaltbearbeitbarkeit (durch Erniedrigung der magnetischen Umwandlungstemperatur) Hessenbruch[486]). Dort auch Angaben über Vergütungseffekte und ihre Beeinflussung durch Zusätze.

Über vergütbare Si-reiche Co-Be-Legierungen s. [476]).

Kobalt-Berylliumlegierungen (auch polynäre Legierungen mit Mg, Al, Cu, Cr, Ni, Te) sollen als Material für stark reibungsbeanspruchte oder stromführende Teile technischer Anordnungen und Metallfedern Verwendung finden (Siemens und Halske [366, 367, 368])). Die Herstellung Cu-haltiger Co-Be-Legierungen von hoher elektrischer Leitfähigkeit und Festigkeit ist bei [490]) beschrieben. Über Fe-haltige Co—Cr- bzw. Co—W-Legierungen mit geringen Be-Zusätzen (0,5 bis 2% Be) vgl. [486]).

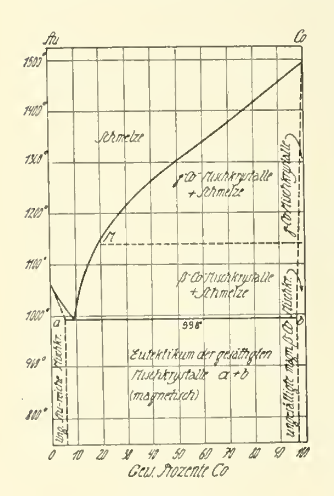


Fig. 155.
Zustandsdiagramm des Systems Co-Au nach Wahl[196]).

Unterhalb 1300° scheint Kobalt nach Feszczenko-Czopiwsky[365]) kein Beryllium mehr in Lösung aufzunehmen.

Kobalt-Magnesium-Legierungen

Nach Parkinson[47]) löst geschmolzenes Kobalt beim Eintauchen von Magnesium nur sehr wenig von diesem auf. Kobalt-Magnesiumlegierungen erhielt A. Siemens[137]) bei der Elektrolyse einer 4 n-$CoSO_4$ + 8 n $MgSO_4$-Lösung mit Platinkathode und Kobaltanode. Die Legierung schied sich bei 0,25 A/dm² als platinfarbiger Überzug ab. Entsprechend hergestellte Ni-Schichten enthielten höchstens 3% Mg.

Magnesium als Bestandteil von Kobaltlegierungen mit anderen Metallen wird von Siemens und Halske A.-G.[368]) erwähnt.

Guertler[221]) schließt aus dem Verhalten des Magnesiums gegen Nickel, daß Magnesium trotz der obigen Angaben mit Kobalt bei tieferen Temperaturen beständige Legierungen mit zahlreichen intermediären Kristallarten bilden dürfte.

Kobalt-Calcium-Legierungen

erhält man nach Warren[106]) durch Erhitzen von Kobaltoxyd mit Calciumkarbid. Tarugi[112]) gelangt zum gleichen Ergebnis bei Anwendung von Kobaltsalzen; die Legierungen werden durch Wasser zersetzt; nähere Angaben fehlen.

Literatur S. 610.

Kobalt-Zink-Legierungen

Einige ältere Angaben bei Gmelin-Friedheim, Hdb. d. Anorg. Chem. V, 1, 571.

Darstellung. Auf trockenem Wege werden Kobalt-Zinklegierungen erhalten durch längeres Erhitzen von Co (Pulver) mit Zink; da dieses bei 419° schmilzt, über 907° siedet, so ist durchweg bei 800—900° gearbeitet worden, wobei vollkommen geschmolzene zinkreiche Legierungen (s. Zustandsdiagramm) entstehen (Lewkonja[166]), Peirce[285]), Egeberg[240])). Aus diesen sind durch Zinkverflüchtigung kobaltreichere Legierungen zu erhalten (Ducelliez[197, 198, 208])), deren Entstehung auch aus festem Kobalt oberhalb 900° durch Diffusion von Zn sehr wahrscheinlich ist; doch ist über die kobaltreichen Legierungen nichts Näheres bekannt. Auch über die Bildung der Co—Zn-Legierungen unterhalb 400° liegen keine Versuche vor.

Aus wässerigen $CoSO_4$-Lösungen werden durch Zink bei 100° Legierungen gefällt; die Produkte sind naturgemäß inhomogen und von sehr wechselnder Zusammensetzung, lassen sich durch Tempern aber homogenisieren. EMK. und Ritzhärte zeigen, daß nicht grobe Gemische der Elemente vorliegen (Kremann und Mitarbeiter[284])). Auch aus absolutalkoholischen Lösungen von $CoCl_2$ haben R. Müller und Thois[335]) bei Raumtemperatur ähnliche Produkte hergestellt. Durch Elektrolyse hat Glasstone[369]) aus $ZnSO_4$—$CoSO_4$-Lösungen bei niederen Stromdichten Co-reiche, bei höheren Stromdichten Zn-reiche Legierungen erhalten; es tritt bei allmählicher Steigerung der Stromdichte eine ziemlich plötzliche Steigerung des Kathodenpotentials ein, dessen Abhängigkeit von p_H, Temperatur, Mischungsverhältnis der Elektrolyte genau verfolgt wurde (vgl. Kremann, Müller: Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse, Polarisation, II [1931, Leipzig] S. 296).

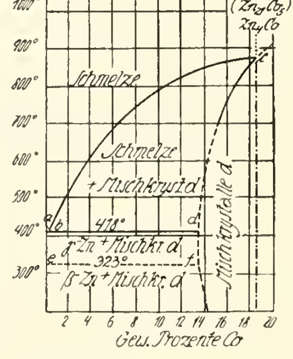


Fig. 156. Zustandsdiagramm des Systems Co-Zn nach Lewkonja[166]) und Peirce[285]).

Das Zustandsdiagramm

der Co—Zn-Legierungen ist in Fig. 156 nach den Untersuchungen von Lewkonja[166]) unter Berücksichtigung einiger Angaben von Peirce[285]) dargestellt. Der Schmelzpunkt des Zn wird durch Zusatz von Co nach [166]) um 5°, nach [285]) um weniger als 1° erniedrigt; für den eutektischen Punkt b nahm Lewkonja 0,5% Co, Peirce nach mikroskopischem Befund 0,03% an. Entlang bc scheiden sich Mischkristalle der Konzentration dc ab; der gesättigte Mischkristall d enthält 13,43% Co. Punkt c entspricht 18,5% Co und eine entsprechende Legierung kristallisiert wie ein einheitlicher Körper, daher wird c als Schmelzpunkt (873°) einer Verbindung Zn_4Co (18,8% C) betrachtet. Die Horizontale ef der Fig. 156 entspricht einer polymorphen Umwandlung des Zinks nach Angabe von Losana[286]).

Durch die röntgenographische Untersuchung der Co—Zn-Legierungen von Westgren und Ekman[438]) und Ekman[464]) sind die Angaben von Lewkonja im wesentlichen bestätigt worden; es ergab sich, daß die Verbindung Zn_4Co die Kristallstruktur des γ-Messings (kubisch raumzentriert mit 52 Atomen im Elementarbereich) mit einem Homogenitätsgebiet von 13,7—20,2 Gew.% und der Würfelkante 8,878 Å besitzt. Ekman[464]) nimmt für die Verbindung die Formel

---

Literatur S. 610.

Co_5Zn_{21} an. In Legierungen mit mehr als 20,2% Co tritt eine neue Phase (Würfelkante 6,353 Å) auf, die dem β-Mn entspricht (s. $CoZn_3$).

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte von Ketten Zn|n-$ZnSO_4$| Co_xZn_y von Ducelliez[197, 198, 208]) ergaben für 0—15% Co den Wert 0 (freies Zink im Eutektikum), dann bis 20% Anstieg um 0,3 V (Mischkristalle), bis 50% Konstanz und weiterhin Anstieg bis zur EMK. der Kette Co|$ZnSO_4$|Zn; sie bestätigen somit Lewkonjas Angaben (vgl. hierzu auch die Potentialmessungen von Kremann und Mitarbeitern[284]) und R. Müller und Thois[335])).

Die Legierungen sind bis 20% Co nicht ferromagnetisch[166, 208]).

Verbindungen von Co und Zn

$CoZn_4$ ist nach Lewkonja[166]) durch einheitliches Schmelzen als Verbindung charakterisiert (s. Fig. 156). Nach Ducelliez[208]) bleibt $CoZn_4$ zurück, wenn CoZn-Legierungen mit weniger als 18,4% Co mit 1%iger HCl behandelt werden. D(0°) = 7,43, nicht magnetisch, von siedendem Wasser angreifbar. Weitere chemische Reaktionen, die nichts Unerwartetes bieten, bei Ducelliez[208]). Nach den Untersuchungen von Westgren, Ekman[438]) und Ekman[464]) ist diese Verbindung als Co_5Zn_{21} zu formulieren.

$CoZn_3$ wird von Westgren und Ekman[438]) nach röntgenographischem Befund in Legierungen mit mehr als 20,2 Gew.% Co angenommen; Kristallstruktur von β-Mn.

Ternäre Legierungen von Cu—Zn—Co sind von Guillet[258]) und Jitsuka[294]) untersucht worden; es handelte sich darum, den Einfluß geringer Co-Zusätze auf Messing kennenzulernen. In den genannten Arbeiten findet man Angaben über das Kleingefüge und die mechanischen Eigenschaften. Über Co-Zn-Hg-Legierungen vgl. [82]).

Kobalt-Cadmium-Legierungen

hat Lewkonja[166]) durch Eintragen von pulverförmigem Kobalt in geschmolzenes Cadmium hergestellt. Drei Schmelzen, welche 2, 5 und 10% Kobalt enthielten, lieferten nach dreistündigem Erhitzen auf den Abkühlungskurven nur einen Haltepunkt bei 316°, während der Schmelzpunkt des Cadmiums 320,9° beträgt.

Der Schliff zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung ein silberglänzendes Element von undeutlicher, anscheinend eutektischer Struktur, welches gelbliche Kristalle umgibt. Letztere dürften eine Kobalt-Cadmiumverbindung oder ein mit Cadmium gesättigter Mischkristall sein. Die hergestellten Legierungen sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht magnetisch.

Bei der Fällung von Kobaltsalzlösungen durch reines Cadmium bilden sich nach Kremann, Angelberger, Bakalarz, Röhrich und Stöger[284]) Kobalt-Cadmiumlegierungen, welche sich in ihren Potentialen von reinem Cadmium nicht unterscheiden; die Aufnahmefähigkeit des Cadmiums für Kobalt scheint beschränkt zu sein.

Auch aus alkoholischen Lösungen von Kobaltsalzen können durch Fällung mit reinem Cadmium Produkte erhalten werden, welche bis 39,2% Atomprozente Kobalt enthalten. Wie R. Müller und Thois[335]) gezeigt haben, sind auch diese Produkte Legierungen, die sich in ihren Potentialen von reinem Cadmium nicht unterscheiden.

Kobalt-Quecksilber-Legierungen

Wie Eisen wird auch Co unter gewöhnlichen Verhältnissen von Hg nicht durchdrungen (Kettembeil[135])); die Bereitung eines Co-Amalgams unmittelbar

Literatur S. 610.

aus den Elementen scheint noch nicht durchgeführt worden zu sein. Die Darstellung eines Amalgams gelingt durch Einwirkung von Alkaliamalgam auf Kobaltsalzlösungen ($CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$) (Böttger[19]), Moissan[59, 60]), Schumann[82]), Kettembeil[135])). Damour[23, 24]) und Schumann[82]) haben Zinkamalgam auf neutrale oder ammoniakalische $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen einwirken lassen und Zinkreste dem Amalgam mit Säure entzogen.

Ein anderer Weg ist die Elektrolyse von $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen mit Quecksilberkathode und Platinanode (Moissan[59, 60]), Schumann[82])). Als Elektrolyten bei diesem Verfahren benutzte Nagaoka[99]) (um reines Kobalt abzuscheiden) eine Lösung von $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, während Erban und Paraskovich[259, 287]) eine Lösung von 60 g $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ und 30 g H_3BO_3 im Liter (ähnlich der viel verwendeten Verkobaltungslösung) vorschlugen; Bewegung des Quecksilbers und Rühren des Elektrolyten soll vorteilhaft sein[259, 287, 99]). Bei langsamer Rührung wird die Elektrolyse mit 2, bei schneller Rührung mit 10 A/dm^2 durchgeführt.

Nach Russell, Evans und Rowell[336]) findet auch in 4-n-H_2SO_4-Lösung die Amalgambildung statt.

Eigenschaften der Amalgame. Die beschriebenen Amalgame waren meist flüssig, z. T. dickflüssig[82]) oder butterartig[59, 60]). Ein Produkt mit 8% Co war fest[82]); aus einem flüssigen Amalgam schieden sich nach längerer Zeit (unter Luftausschluß) Kristalle ab[82]).

Nun haben Tammann und Kollmann[370]) aus den Potentialen von Co-Amalgamen (s. unten) in $CoSO_4$-Lösungen berechnet, daß bei 17° 1 Atomgewicht Quecksilber höchstens 0,057 Grammatome Co löst, was einem Co-Gehalt von 0,17% entspricht. Irvin und Russell[479]) bestimmten analytisch die Löslichkeit von Co in Hg und erhielten den bedeutend niedrigeren Wert von $< 8 \cdot 10^{-5}$ % Co. Demnach sind die konzentrierteren Amalgame als zweiphasige Gebilde zu betrachten, z. T. vielleicht in Analogie mit Eisenamalgam (ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 91) als Kolloidlösungen. Ob die im Amalgam enthaltene feste Phase Metall oder eine Co—Hg-Verbindung ist, steht nicht fest (vgl. Tammann, Oelsen[435]), die aus der spez. Magnetisierung die Löslichkeit zu 0,062% berechneten, aber diesen Wert verwarfen).

Magnetismus: Schumann[82]) fand mit zunehmendem Co-Gehalt steigenden Ferromagnetismus. Nagaoka[99]) nahm an zwei flüssigen Amalgamen mit 0,5 und 0,8% Co Magnetisierungskurven und Hysteresisschleifen auf; er berechnete die spez. Magnetisierung für das gelöste Metall und gab auch Werte für Koerzitivkraft und Hysteresisverluste an. Die Versuche sind auf höherer und tiefere Temperaturen ausgedehnt worden.

Die *EMK* von Ketten $Co_xHg \mid m\text{-}CoSO_4 \mid HgCl \mid Hg$ mit elektrolytisch hergestellten Amalgamen haben Tammann und Kollmann[370]) gemessen; bei sehr verdünnten Amalgamen sinkt die EMK stetig ab; bei den konzentrierteren (0,18—0,25 Gew.%) bildet sich nach anfänglichem Absinken infolge sekundärer Einflüsse ein konstanter Wert von 0,536—0,537 V aus, dessen Dauer mit zunehmendem Co-Gehalt wächst; schließlich findet wieder infolge Verarmung an Co ein Abfall statt. Der konstante Wert wird dem an Co gesättigten Amalgam zugeschrieben; die daraus berechnete Löslichkeit s. oben.

Das *Verhalten der Amalgame an Luft* wird widerspruchsvoll beschrieben; z. T. ist angegeben, daß das Co der Amalgame sich in schwarzes Oxyd verwandelt[82]), z. T. sollen sie ziemlich unveränderlich sein[259, 287]); Verunreinigungen, Feuchtigkeitsgehalt, Art der Darstellung mögen hierbei eine Rolle spielen. Von Wasser werden die Amalgame zersetzt[82]), wobei ohne Luft $Co(OH)_2$, mit Luft

Literatur S. 610.

schwarzes Oxyd entsteht[59, 60]; in Luftgegenwart ist von Schönbein[39]) H_2O_2 gefunden worden. Schwefelsaure Lösungen von $Fe_2(SO_4)_3$, $KMnO_4$ und anderen Oxydationsmitteln lösen alles Co und etwas Hg (Russell, Evans[310])). Co-Amalgam wirkt nach Michaud[87]) beschleunigend auf die Zersetzung des Ammoniumamalgams.

An Amalgamen, die neben Co noch weitere Metalle enthalten, haben Russell und Mitarbeiter[309, 310, 336, 414]) die Reihenfolge festgestellt, nach der durch schwefelsaure Lösungen von Oxydationsmitteln die Metalle herausgelöst werden. Die am schwersten entfernbaren Metalle sind — in dieser Reihenfolge: Fe, Mo, Co, Hg, Ni, W.

Über Co-(NH_4)-Amalgame s. [87]), über Co-Zn-Amalgame s. [82]).

Kobalt-Aluminium-Legierungen

Die ***Darstellung*** dieser Legierungen erfolgt meist durch Zusammenschmelzen der Metalle. Dies Verfahren dürfte zuerst von Margot[100]) angewendet worden sein; es ist dann weiterhin benutzt worden von Pruszkowski[122]), Brunck[123]), Guillet[129, 130]), Ludwik[244]), Gwyer[176]). Schirmeister[209, 241]) erhielt Legierungen von 0—30% Co durch Einwirkung von Kobaltoxyd auf geschmolzenes Al, Stiefler[210b]) sehr Al-arme Legierungen auf aluminothermischem Wege. Parravano und Agostini[255]) haben festgestellt, daß zwischen Kobaltsulfid und flüssigem Aluminium stürmische Reaktion unter Bildung schwefelfreier Legierungen stattfindet. Bei der Entstehung der Legierungen aus den Elementen tritt erhebliche Wärmeentwicklung ein (s. unten). Bei der Untersuchung der Legierungen handelte es sich mehrfach nur darum, den Einfluß des Co auf die Eigenschaften des Al festzustellen.

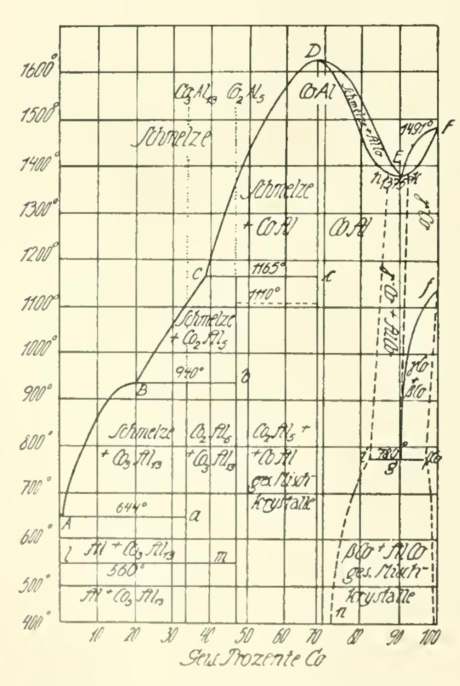


Fig. 157. Zustandsdiagramm des Systems Co-Al nach Gwyer[176]) (die gestrichelten Linien h i n und k g sind Abänderungen nach Guertler[225a]) für den Fall, daß E ein eutektischer Punkt ist).

Zustandsdiagramm

Guillet[129, 130]) hat zuerst ein Zustandsdiagramm aufgestellt, das sich aber als unzutreffend erwies; es steht insbesondere im Widerspruch zu dem Diagramm, das Gwyer[176]) auf Grund von Abkühlungslinien, Schliffprüfungen und magnetischen Beobachtungen angegeben hat, und das (mit einigen Abänderungen nach Guertler[225a])) in Fig. 157 dargestellt ist. Bemerkenswert ist, daß ebenso wie beim System Al—Ni eine Verbindung (CoAl) auftritt, deren Schmelzpunkt wesentlich über dem des Co liegt.

Die *Erstarrung* der Co—Al-Schmelzen vollzieht sich nach Gwyer folgendermaßen: Aus Schmelzen zwischen 100 und 68,5% Co scheiden sich entlang FED Mischkristalle mit einem Schmelzpunktsminimum bei E (1375°, 91% Co) aus. Da die thermischen und mikroskopischen Beobachtungen nicht ganz über-

Literatur S. 610.

einstimmen, ist allerdings auch möglich, daß E ein eutektischer Punkt ist und zwischen 91 und 80 % Co eine Lücke in der Mischkristallreihe auftritt. Von D, das dem auffallend hohen Schmelzpunkt der Verbindung CoAl entspricht, bis C kristallisiert aus entsprechenden Schmelzen gleichfalls CoAl. Zwischen C und B kristallisiert die Verbindung Co_2Al_5 und zwischen B und A die Verbindung Co_3Al_{13}; beide schmelzen unter Zersetzung. Bei C (1165°) findet die Reaktion: CoAl + Schmelze $\rightleftarrows$ Co_2Al_5, bei B (940°) die Reaktion Co_2Al_5 + Schmelze $\rightleftarrows$ Co_3Al_{13} statt. A ist der eutektische Punkt, der nur sehr wenig unter dem Schmelzpunkt von Al liegt und in dem neben Co_3Al_{13} „praktisch reines" Aluminium kristallisiert. Ludwik[244]) schätzt für A eine Co-Konzentration von 1%; Daniel[337]) gibt nach mikroskopischem Befund 0,4—0,9% Co an.

Die *Umwandlungen* in den festen Legierungen sind noch nicht völlig klargestellt. Die magnetische Umwandlung der Co—Al-Mischkristalle erfolgt entlang fgi. Die Temperaturkonstanz zwischen g und i deutet Guertler[225a]) durch Zerfall der Mischkristalle. Nach Tammann[182]) beträgt die molare Erniedrigung des magnetischen Umwandlungspunktes 240°. — Zwischen 47% und 58,5% C fand Gwyer[176]) einen thermischen Effekt bei 1110°, dessen Ursache nicht aufgeklärt ist. Ein weiterer Wärmeeffekt findet sich zwischen 0 und 47% Co bei 560°; ob die Bildung einer neuen Kristallart aus Co_3Al_{13} oder dessen polymorphe Umwandlung in Frage kommt, ist nicht bekannt. Die in der Fig. 157 nach Guertler angenommene polymorphe Umwandlung des Al wird von Gwyer ausdrücklich zurückgewiesen.

Röntgenographische Untersuchung einiger Co—Al-Legierungen von Ekman[464]) ergeben zwischen 66,2 und 72,5% Co ein Homogenitätsgebiet für eine Kristallart mit der Struktur des β-Messings (Würfelkante a = 2,854 Å); da dieses Gebiet die Verbindung AlCo einschließt, kann hierin eine Bestätigung für deren Existenz gesehen werden.

Die ***Eigenschaften*** der CoAl-Legierungen sind vorwiegend für Co-arme Legierungen festgestellt.

Die *Dichte* (20°) ist nach Guillet[130]) bei 94,6% Co = 7,65 bei 81,4% Co = 5,87, bei 52,3% Co = 4,15.

Die *Kegeldruckhärte* (Belastung/Fläche des Eindruckskreises) beträgt nach Ludwik[244]) bei 0,5% Co ∼ 50, bei 1% Co ∼ 55, gegenüber 44 bei unlegiertem Al; durch Ausglühen bei 590° werden die Zahlen nur wenig geändert. Brinellhärte (Kugel von 2,5 mm Ø, 62,5 kg), *Zugfestigkeit und Dehnung* sind von Schirmeister[241]) an warm (450—500°) gewalzten Legierungen bestimmt worden:

% Co	=	0	0,6	2,3	3,5	5,5	7,5	9,4	10,5	12,0
Zugfest · kg/mm²	=	10,5	10,9	12,3	12,9	15,5	16,6	16,5	17,0	18,5
Dehnung in %	=	34	35	25	21	18	14	11	11	6
Brinellhärte	=	29	32	—	47	—	50	51	—	61

Legierungen mit mehr als 12% Co sind nicht mehr walzbar. Die Festigkeit gegossener Co—Al-Legierungen ist nach älteren Angaben von Schirmeister[209]) recht gering.

Magnetismus: Die Induktion von Co mit 1% Al ist nur ein Bruchteil der Induktion von reinem Kobalt (Stiefler[210b])). Über die magnetische Umwandlung s. oben.

Technische Bedeutung haben nur Legierungen mit sehr kleinem Kobaltgehalt und solche mit weniger als 20—30% Al erlangt.

Literatur S. 610.

Verbindungen von Co und Al

CoAl. Darstellung und Kristallstruktur s. oben; hell messinggelb, sehr spröde[296]). Dichte und thermische Daten[296]) in Tab. 191; Schmelzpunkt s. oben.

Tabelle 191

Dichte, Molarvolumen, thermische Daten von CoAl und Co_2Al_5 nach Biltz, Holverscheit[296])

	$D^{25}/_4$	Molarvol. gef.	Molarvol. ber.	Lsgs.wärme in HCl*)	Bildungs-wärme
CoAl	6,03	14,3	16,7	106,4	32
Co_2Al_5	4,19	60,4	63,4	565,9	86

Co_2Al_5. Darstellung s. oben; grauglänzend. Dichte, Molarvolumen und thermische Daten s. Tab. 191. Über das Schmelzen s. oben.

Co_3Al_{13}. Darstellung s. oben; ist außerdem von Brunck[123]) bei Auflösung Al-reicher Legierungen in verdünnter HCl in federförmigen, metallisch-bläulich-glänzenden Kristallaggregaten erhalten worden; D = 3,49[123]) vgl. auch [209]). Schmilzt unter Zerfall, s. S. 587. Bei Raumtemperatur spröde, wird bei 800° ± 30° plastisch formbar[280]).

$CoAl_2$ und **$CoAl_6$** sollen nach Guillet[129]) durch Schmelzpunktsmaxima gekennzeichnet sein, was aber dem oben angegebenen Zustandsdiagramm widerspricht. Auch die von Guillet[130]) angeführten Verbindungen Co_8Al, Co_4Al, Co_2Al sind sonst nicht bestätigt.

Ternäre und polynäre Legierungen mit Co und Al

Co-Al-Si-Legierungen (ohne nähere Angabe) entstehen aus den Elementen unter Luftausschluß oder bei aluminothermischer Reduktion von CoO—SiO_2-Gemischen oder beim Erhitzen von CoO mit K_2SiF_6 und Al als metallglänzende spröde Stoffe nach Entfernung des Al-Überschusses mit NaOH oder HCl (Winkler[42]), Vigouroux[142])). Al—Si-Legierungen sollen durch Co (mindestens 0,1%) gleichmäßigere Struktur erhalten[276]).

Aluminiumbronzen werden nach Guillet[288]) durch Zusatz von Co geschädigt.

Co—Al—Mo- und Co—Al—W-Legierungen sind von Schirmeister[209]) in bezug auf Dichte, Härte, Festigkeit, Bearbeitbarkeit, Beständigkeit gegen chemische Einflüsse untersucht worden.

Über Al—Fe-Legierungen mit Zusätzen von Co und W berichtet v. Zeerleder[247]).

Über die Einwirkung von Al-Zusätzen auf Co-Legierungen mit anderen Metallen s. [311, 338, 388, 413]).

Kobalt-Thallium-Legierungen

Beim Erhitzen von Co mit Tl auf 1427° siedet nach Lewkonja[166]) Tl vollständig fort; eine Reaktion ist nicht erkennbar. Geschmolzenes Co löst etwa 2,4% Tl, doch ist dieses nach Erstarrung (vollständig?) zwischen den Kristallen in Tropfen abgeschieden. In flüssigem Tl lösen sich höchstens 2,9% Co, wodurch der Schmelzpunkt um 6°, der Umwandlungspunkt um 8° erniedrigt werden; in einer erstarrten Legierung von 2,5% Co ist neben Tl-Kristallen ein Eutektikum zu erkennen;

*) 1 Mol HCl in 8,81 Molen H_2O.

eine Legierung von 10% Co besteht aus 2 Schichten. Auf Grund dieser Angaben ist von Guertler[223]) ein vorläufiges Zustandsdiagramm gezeichnet worden.

Kobalt-Titan-Legierungen

Es liegt bisher nur eine Untersuchung von Egeberg[240]) vor. Zur Darstellung der Co—Ti-Legierungen wurden Gemische von Co_3O_4 und TiO_2 (Rutil) mit Al aluminothermisch reduziert; es gelang so, höchstens 20% Ti dem Kobalt einzuverleiben, doch waren nur die Legierungen bis 15% homogen durchgeschmolzen; sie enthielten noch 2—3% Al. Um möglichst reine Ti-arme Co-Legierungen zu erhalten, wurden die erwähnten Ti-reichen Produkte mit Co im Lichtbogenofen schnell (zur Vermeidung von Nitridbildung) zusammengeschmolzen, durch Mg desoxydiert und durch TiO_2 von Al und C befreit, doch blieben stets $\sim$0,5% C zurück; auch enthielten die Legierungen noch etwas Al und je 1% Fe und Si.

Durch mikroskopische Gefügeuntersuchung konnte festgestellt werden, daß Co bis 3,5% Ti in fester Lösung aufnehmen kann; Ti-reichere Legierungen zeigen neben Mischkristallen Eutektikum. Bis zu 10% Ti haben die Legierungen Kobaltfarbe, Ti-reichere sind silberweiß. An den gegossenen Legierungen wurden Zugfestigkeit, Dehnung, Härte und elektrisches Leitvermögen (ρ, bezogen auf cm^3) bei Zimmertemperatur, thermische Ausdehnung ($\Delta l/l$ [t—20]) von 20—200° bestimmt; die Daten sind in Tab. 192 zusammengestellt.

Tabelle 192

Eigenschaften von Co-Ti-Legierungen

Gehalt d. Leg. % Ti	=	2,3	2,5	4,7	6,6	8,8	9,8	10,9
Zugfestigkeit kg/mm²	=	42	44	70	—	64	55	38
Dehnung %	=	—	5	5	2	1	1	1
Brinellhärte	=	216	—	280	295	350	—	460
$\rho \cdot 10^4$	=	0,37	—	0,41	0,43	0,61	—	0,79
$\Delta l/l\ (t - 20) \cdot 10^8$	=	—	1112	1022	1017	1101	1047	—

Die Magnetisierungskurven einiger Legierungen zeigen, daß die Induktion mit steigendem Ti-Gehalt im Gebiet der Mischkristalle wächst, dann aber abfällt; die Remanenz nimmt zuerst ab und wächst dann wieder.

In verdünnter H_2SO_4 (d = 1,18) lösen sich die Legierungen mit zunehmendem Ti-Gehalt schneller; HNO_3 (5%) zeigt umgekehrtes Verhalten.

Eine Co—Ti-Legierung ist von Kreitz[277]) als wirksames Desoxydierungsmittel von Co—W-Schmelzen (s. S. 604) verwendet worden.

Über Ti-haltige Co-Legierungen mit anderen Metallen s. [311, 338]).

Kobalt-Zirkon-Legierungen

Das System Kobalt-Zirkon wurde bisher noch nicht untersucht. Den Zusatz von Zirkon zu Kobaltlegierungen mit anderen Metallen empfiehlt schon Haynes[229]). Nach einem Patente der Cooper Comp.[248]) ergibt ein Zusatz von 2 bis 30% Zirkon (gußfähige) Legierungen mit Stahlhärte und hoher Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, Säuren und Alkalien. Schneidewerkzeuge aus diesen Legierungen vertragen eine hohe Schnittgeschwindigkeit und besitzen eine längere Lebensdauer als Schnellschneidestähle.

Ähnliche Eigenschaften soll auch eine der Hauptsache nach aus 25% Zirkon und 65% Kobalt bestehende Legierung nach den Angaben eines ungenannten Autors ([415])) zeigen. Durch Zusatz von Zirkon zu Kobalt wird dessen Schmelzpunkt erniedrigt. Kobalt-Zirkonlegierungen mit niedrigem und hohem Zirkongehalt sind selbsthärtend. Es wird ihre Verwendung zur Herstellung von Wider-

---

Literatur S. 610.

standselementen und zu elektrischen Heizzwecken empfohlen. Über Zirkon als Zusatz zu Stelliten siehe [311]).

Kobalt-Cer-Legierungen

Über diese Legierungen fehlen nähere Angaben vollständig. Cer löst sich in Kobalt auf. Kobalt-Cer-Legierungen wurden als pyrophore Legierungen in der Technik versucht. Ihre pyrophore Kraft ist jedoch bedeutend geringer als die der entsprechenden Eisen-Cer-Legierungen. Siehe darüber Näheres bei Kellermann [214]).

Kobalt-Thor-Legierungen

In der Literatur finden sich über solche Legierungen keine Angaben. Über Thor als Legierungsbestandteil von Kobaltlegierungen mit anderen Metallen vgl. Haynes [229]), General Electric Comp. [425]) und Brit. Thomson Houston Ltd. [477a]).

Kobalt-Zinn-Legierungen; Kobaltstannide

Ducelliez [159, 160, 161]) hat Co—Sn-Legierungen durch Zusammenschmelzen dargestellt und aus den Schmelzen einzelne Verbindungen abgeschieden. Über ein zu technischen Zwecken dienendes Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Co—Sn-Legierungen vgl. Marino [260a]).

Zustandsdiagramm

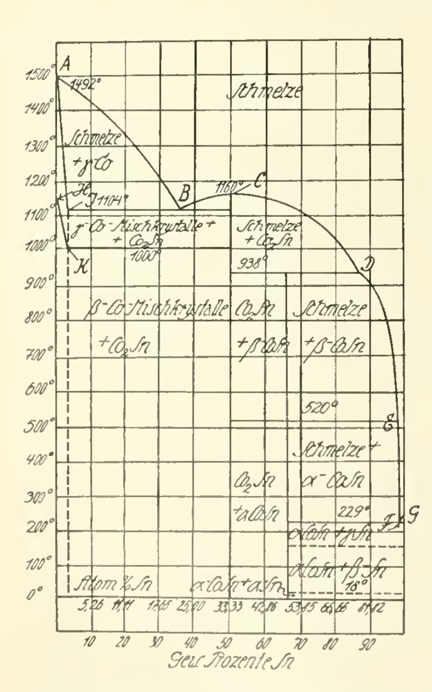


Fig. 158. Zustandsdiagramm des Systems Co-Sn nach Lewkonja [166]) Žemčužny, Belynsky [177, 178]) und Guertler [224].)

Durch thermische Analyse, mikroskopische und magnetische Untersuchungen wurden nahezu gleichzeitig von Lewkonja [166]) und Žemčužny und Belynsky [177, 178]) Zustandsdiagramme aufgestellt, die nur geringfügige Abweichungen voneinander zeigen. Die Herstellung der Legierungen erfolgte bei Lewkonja [166]) durch Zusammenschmelzen der Metalle in Porzellanröhren im Wasserstoffstrom. Die Röhren wurden von den kobaltreichen Schmelzen stark angegriffen. Žemčužny und Belynsky [177, 178]) schmolzen Co-reiche Legierungen ebenso in Magnesiatiegeln, zinnreichere Legierungen in Chamottetiegeln unter Bariumchlorid. Das von Lewkonja verwendete Kobalt enthielt 1,62% Ni, 0,17% Fe und Spuren Cu. Da Lewkonja seine Temperaturangaben auf Schmelzpunkt Ni = 1451°, Žemčužny aber auf Schmelzpunkt Ni = 1484° bezog, so weichen die Temperaturwerte erheblich voneinander ab; es wurden dem in Fig. 158 dargestellten Diagramm, das sich im wesentlichen an Lewkonja anschließt, daher die von Guertler [224]) korrigierten Temperaturen zugrunde gelegt, die aber von den heute geltenden auch noch etwas abweichen.

Literatur S. 610.

Die singulären Punkte des Diagramms können der Fig. 158 entnommen werden. Co und Sn sind im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Bei *Erstarrung* der Schmelzen scheiden sich entlang AB die Mischkristalle AJ aus. Vom eutektischen Punkt B ab kristallisiert entlang BCD die Verbindung Co_2Sn, die bei 1160° kongruent schmilzt. Bei Abkühlung der Schmelzen zwischen C und D tritt bei D (938°) ausgeschiedenes Co_2Sn mit Schmelze in Reaktion unter Bildung von CoSn; dieses kristallisiert primär entlang DEF. Von F—G kristallisiert Zinn.

Die *Vorgänge beim Abkühlen* der erstarrten Legierungen sind einfach. Der Gehalt des an Zinn gesättigten Co-Mischkristalls J ist nicht genau festgestellt (~ 2—3%). Die magnetische Umwandlung der Co-Mischkristalle erfolgt entlang HK, die der Konglomerate konstant bei ~ 1000°. (Nach Tammann[182]) beträgt die molare Erniedrigung des magnetischen Umwandlungspunktes 6000°.) Die Verbindung CoSn hat einen Umwandlungspunkt bei 520°; in die Figur sind außerdem noch die Umwandlungspunkte des Sn, 229° und 18°, aufgenommen.

Eigenschaften

Härte: Nach Barth[215]) sind Legierungen mit weniger als 10% Co härter als Sn, aber mechanisch bearbeitbar, ebenso sind Legierungen über 90% bearbeitbar; die übrigen Legierungen sind hart und spröde; ein Maximum der Härte liegt bei 50—60% Co; auch Žemcžužny[177, 178]) hebt die Härte von Co_2Sn und CoSn hervor, die etwa 5,5 (Mohsskala) beträgt. Tammann, Koch[297]) betonen die Sprödigkeit von CoSn.

Die *magnetischen* Eigenschaften sind schon oben angegeben; ähnliches fand Ducelliez[159, 161]). Žemcžužny[177]) gibt an, daß auch Co_2Sn noch ferromagnetisch ist.

Elektromotorisches Verhalten: Durch Messung der EMK von Ketten mit Co—Sn-Legierungen und Sn als Elektroden und H_2SO_4 oder KOH als Elektrolyten fand Puschin[162]), daß CoSn ein viel edleres Potential als die übrigen Legierungen besitzt; dasselbe stellte Ducelliez[199]) durch Messung ähnlicher Ketten mit $CoSO_4$ als Elektrolyten fest, während für das Auftreten anderer Co—Sn-Verbindungen keine Andeutungen vorlagen. Diese Angaben veranlaßten Tammann und Koch[297]) zu einer eingehenden Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens von CoSn, wobei sie zunächst die älteren Befunde bestätigen konnten. Es ergab sich dann aber, daß das edle Potential von CoSn durch Passivierung hervorgerufen ist. CoSn verhält sich in Oxydationsmitteln oder bei anodischer Polarisation wie ein edles, in Reduktionsmitteln oder bei kathodischer Polarisation wie ein unedles Metall. Die beiden Extremzustände verschwinden in H_2SO_4 von selbst, und die Legierung nimmt einen mittleren (passiven) Zustand an; trotzdem fällt sie Cu aus seinen Lösungen und ist in verdünnten Säuren langsam löslich.

Chemisches Verhalten: Eingehende Untersuchungen des Verhaltens der Co—Sn-Legierungen gegen HNO_3 (90%, 60%, 30%, 5%) liegen von Barth[215]) vor. Bei HNO_3 (90%) treten Passivierungserscheinungen auf; bei HNO_3 (60%) ist der Angriff zwischen 5 und 60% Co sehr gering. Im allgemeinen sind am beständigsten die Legierungen mit 30—50% Co, die aber sonst nicht brauchbar sind.

Verbindungen von Co und Sn

Co_2Sn. Darstellung, Schmelzpunkt und Existenzgebiet neben Schmelzen, Härte, Magnetismus s. oben bei Legierungen.

Die *Wärmekapazität* von Co_2Sn haben Schimpff[193]) und Schübel[236]) bestimmt (Tab. 193 und 194).

Literatur S. 610.

Tabelle 193

Mittlere spez. Wärme c_m von Co_2Sn nach Schimpff[193]) und Schübel[236])

Temp. Intervall:	18—200°	18—100°	17—100°	17 bis —79°	17 bis — 190°
c_m :	0,0832	0,0802	0,0802	0,0735	0,0660
Autor :	Schü.	Schü.	Schi.	Schi.	Schi.

Tabelle 194

Wahre spezifische Wärme c_w von Co_2Sn

Temperatur °C	c_w	Autor	Temperatur °C	c_w	Autor
— 150	0,0572	Schimpff	+ 100	0,0824	Schübel
— 100	0,0652	,,	+ 200	0,0876	,,
— 50	0,0716	,,	+ 300	0,0900	,,
0	0,0765	,,	+ 400	0,0926	,,
+ 50	0,0800	,,	+ 500	0,0944	,,
			+ 600	0,0962	,,

In beiden Fällen waren die Versuchsfehler größer als die gefundenen Abweichungen vom Koppschen Gesetz.

c_w läßt sich nach Schimpff[193]) durch die nachstehende Gleichung mit der Temperatur in Beziehung bringen:

$$c_w = 0{,}077873 + 0{,}0000728544 \cdot (t-17) - 0{,}000000303 \cdot (t-17)^2.$$

Auf Grund der angeführten Messungen haben Tammann und Rohmann[434]) das Anwachsen des Wärmeinhaltes eines Grammols Co_2Sn pro Grad Temperatursteigerung in Grammkalorien berechnet (Tab. 195). Der Wärmeinhalt der einzelnen Komponenten wächst in dem untersuchten Temperaturintervall weniger an, als der eines Grammols der Verbindung.

Tabelle 195

Temperaturintervall :	— 200 bis — 100°	— 100 bis 0°	0 bis 100°	100 bis 200°
Zuwachs des Wärmeinh. :	1561,82	1739,30	1897,85	1988,85 cal.

Co_3Sn_2, das Ducelliez[160, 161]) aus Legierungen mit 8,76—57,25% Sn durch Behandeln abwechselnd mit Salpetersäure und Kalilauge als glänzendes Pulver von der Dichte (0°) 8,86 dargestellt haben will, kann nach der thermischen Untersuchung nicht als Verbindung nachgewiesen gelten.

CoSn kristallisiert aus zinnreichen Schmelzen (Fig. 158, Kurve DEF) und kann (obwohl nicht unzersetzt schmelzbar) aus flüssigen Gemischen von 1 Atom Co und 1 Atom Sn bei langsamer Kühlung erhalten werden. Entsteht nach Ducelliez[159]) auch unter starker Wärmeentwicklung, wenn zwei Teile Co und ein Teil Sn erhitzt werden, sowie wenn zinnreiche Legierungen (81—93% Sn) mit HNO_3 (25%) behandelt und von Metazinnsäure durch Schlämmen und schmelzendes KOH befreit werden.

Umwandlungspunkt s. S. 591. Grau, metallglänzend, wird aber an Luft bald matt[295]). D(0°) = 8,950[159]); Härte s. bei Legierungen S. 591. Die große Sprödigkeit verliert sich nach Tammann und Dahl[280]) bei $\sim 800° \pm 20°$. Nicht ferromagnetisch[159, 166, 177, 178]).

Das elektromotorische Verhalten ist bereits oben (Eigenschaften der Legierungen) beschrieben; daselbst sind auch einige chemische Reaktionen angeführt. O_2, Cl_2, S reagieren bei Rotglut, HCl und H_2SO_4 wirken lösend, nicht aber HNO_3; schmelzende Alkalien oder Alkalinitrate wirken nur langsam ein (Ducelliez[159])).

Literatur S. 610.

Ternäre Legierungen mit Co und Sn

Kobalt-Zinn-Kohlenstofflegierungen mit 0,8—21,8% Sn und 0,5 bis 2% C hat Barth[215]) dargestellt. Sie sind außerordentlich spröde, hart und polierfähig, aber kaum bearbeitbar.

Kobalt-Zinn-Kupferlegierungen wurden ebenfalls von Barth[215]) gewonnen; sie hatten einen Gehalt von 5,5—89,12% Kupfer; ihr Kobaltgehalt war stets etwa um ein Fünftel geringer als ihr Zinngehalt. Die Legierungen wurden teils durch Zusammenschmelzen der Metalle im Kohletiegel, teils durch Auflösen von Kobalt-Zinn-Legierungen in geschmolzenem Kupfer und teils auch durch Legieren von Bronzen mit Kobalt erhalten. Zusätze bis 50% Kupfer bewirkten ein feines Korn und den Verlust der Sprödigkeit. Die Legierungen wurden bearbeitbar. Von 50% Kupfer an ändert sich auch die Farbe der Legierungen nach speis- und messinggelb. Legierungen mit 80—95% Cu sind vorzüglich bearbeitbar und gegen verd. HNO_3 sehr beständig.

Kobalt-Zinn-Aluminiumlegierungen ergeben sich nach Barth[215]) bei Reduktion von Kobaltoxyd und Zinndioxyd mit Aluminium. Sie erwiesen sich als sehr hart, brüchig und nicht bearbeitbar.

Kobalt-Blei-Legierungen

Ducelliez[179]) konnte beim Erhitzen von Co—Pb-Gemischen auf 1400° keine Legierungsbildung nachweisen. Dies wird bestätigt von Lewkonja[166]), der bei 1500° weder die Bildung von Verbindungen noch auch erhebliches wechselseitiges Lösungsvermögen fand. Die geschmolzenen, hoch erhitzten Gemische erstarrten zu zwei Schichten. Beim Schmelzpunkt des Co (1478°) enthält die kobaltreiche Schicht nur 0,9% Pb, wodurch der Erstarrungspunkt um etwa 2° erniedrigt wird. Das daraus auskristallisierende Co ist praktisch bleifrei, was damit übereinstimmt, daß Tammann und Oelsen[435]) bei Raumtemperatur nur eine Löslichkeit von 0,0015% Pb in Co fanden. Die bleireiche Schicht enthält beim Schmelzpunkt von Kobalt etwa 3% Co, beim Schmelzpunkt des Pb etwa 1% Co; dadurch wird der Erstarrungspunkt des Bleis um etwa 1° herabgesetzt. In Legierungen mit 0,5% Co ist neben primären Bleikristallen ein eutektischer Strukturbestandteil zu erkennen. Angaben über die EMK der Ketten $Co \mid nCoSO_4 \mid Pb_xCo_{1-x}$ von Ducelliez[179]) sind bei der geschilderten Sachlage belanglos (vgl. dazu auch Kremann[273])).

Das System Pb—Co—S ist von Guertler und Schack[282]) untersucht worden. Die Mischungslücken der binären Systeme Pb—S und Pb—Co stehen im Zusammenhang. Aus Gefügeuntersuchungen folgt, daß nur die Phasentripel Pb—Co—Co_5S_4, Pb—PbS—Co_5S_4 und PbS—CoS—Co_5S_4 auftreten können.

Kobalt-Vanadin-Legierungen

Binäre Legierungen sind nicht untersucht worden. Vanadin ist jedoch als Bestandteil von Kobaltlegierungen mit anderen Metallen bekannt. Siehe darüber Haynes[229]).

Über die Herstellung kohlenstoffarmer vanadinhaltiger Kobaltlegierungen und deren technische Verwendung siehe auch Nilson[339]).

Kobalt-Niob-Legierungen

Binäre Legierungen sind bisher noch nicht untersucht worden. Ein Hartmetall auf der Grundlage NbC—Co wird von der Brit. Thomson Houston Co. Ltd.[494]) vorgeschlagen.

Literatur S. 610.

Kobalt-Tantal-Legierungen

Binäre Legierungen wurden bis jetzt noch nicht dargestellt. Über Tantal als Bestandteil von Legierungen des Kobalts mit anderen Metallen siehe Haynes[229]), Klüger[474]) und[493]). Über Hartmetalle mit 13% Co und 87% TaC berichtet Kelley[467b]). Rockwellhärte A: 83, Biegebruchfestigkeit; 70 kg/mm². Über die Eigenschaften W-haltiger TaC—Co-Legierungen s. [481a]).

Kobalt-Chrom-Legierungen

Das Zustandsdiagramm des Systems Co—Cr hat zuerst Lewkonja[166]) auf Grund einer thermischen Analyse sowie mikroskopischer und magnetischer Untersuchungen aufgestellt. Spätere andere Auslegungen der Ergebnisse Lewkonjas stammen von Guertler[225]) und Tammann[237]).

In neuester Zeit wurden sehr umfassende und eingehende Untersuchungen von Wever und Haschimoto[413]) und Wever und Lange[439]) durchgeführt. Sie gelangten auf Grund der thermischen Analyse, sowie mikroskopischer, magnetometrischer und röntgenspektrographischer Untersuchungen zu einem Zustandsdiagramm des Systems Kobalt-Chrom, das in Fig. 159 dargestellt ist und die Verhältnisse weitgehend, jedoch keineswegs vollständig aufklärt. Diese Untersuchungen stimmen nicht in allen Punkten mit den Ergebnissen Lewkonjas überein, sind aber genauer und zuverlässiger.

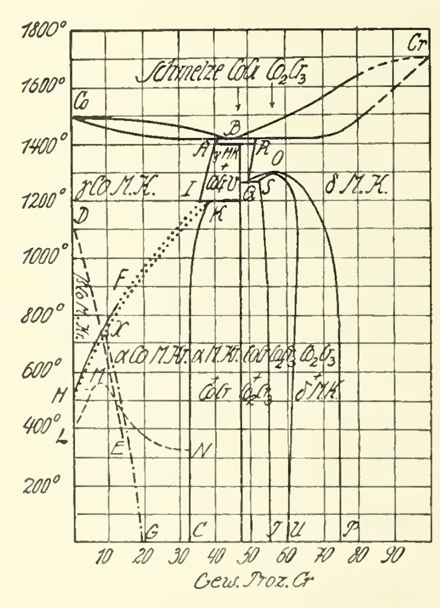


Fig. 159. Zustandsdiagramm des Systems Co-Cr nach Wever und Mitarbeitern[413,439]).

Die Versuchslegierungen wurden von Wever und Mitarbeitern[413, 439]) aus reinsten Metallen von Kahlbaum in einem Kohlerohrkurzschlußofen nach Tammann bis zu 30% Chrom in Haldenwangerschen Pythagorastiegeln, über diesem Chromgehalt in Magnesiaschmelzrohren gewonnen. Der Kohlenstoffgehalt der Legierungen überschritt nie 0,02%. Temperaturmessung mit Platin-Rhodiumthermoelementen, die mit den Schmelzpunkten von Kupfer (1083°) und Nickel (1451°) geeicht waren.

Die metallographische Untersuchung erfolgte nach Ätzung durch Ammonpersulfat bei gleichzeitiger anodischer Polarisation. Die Röntgenstrukturanalyse wurde nach dem Debye-Scherrer-Verfahren vorgenommen.

Erstarrung (Primärkristallisation): Kobalt und Chrom sind nach Wever und Mitarbeitern[413, 439]) in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Während Lewkonja[166]) eine lückenlose Mischkristallreihe mit Schmelzpunktsminimum angenommen hatte, besteht nach Wever[413, 439]) eine Mischungslücke und dem entsprechend ein eutektischer Punkt B (1408°, 42% Cr); entlang CoB kristallisieren kobaltreiche γ-Mischkristalle*) der Zusammensetzung CoA mit einem Höchstgehalt von 40% Cr bei A. Ihr Kristallgitter ist kubisch flächenzentriert.

*) Die Bezeichungsweise weicht von der des Originals ab; γ-Co ist kubisch-paramagnetisch; β-Co ist kubisch-ferromagnetisch; α-Co ist hexagonal-ferromagnetisch.

Literatur S. 610.

Auf CrB kristallisieren Cr-reiche δ-Mischkristalle der Zusammensetzung CrR mit einem Mindestgehalt von 51% Cr, die kubisch raumzentriertes Gitter haben.

Umwandlungen der erstarrten Legierungen: Während bei den meisten Co-Legierungen die magnetische $\gamma \rightleftarrows \beta$-Umwandlung sich bei viel höheren Temperaturen als die polymorphe $\beta \rightleftarrows \alpha$-Phasenumwandlung vollzieht, überschneiden sich beim System Co—Cr deren Temperaturgebiete, wodurch die Verhältnisse etwas verwickelt werden.

Die kubischen Co-Mischkristalle gehen beim Abkühlen auf der Kurve LMN in (hexagonale) α-Mischkristalle über. Die Rückverwandlung bei Erwärmen soll aber nach Wever, Lange[439]) mit starker Verzögerung entlang der Kurve HF und deren extrapolierter Verlängerung FI stattfinden. Die magnetische Umwandlung der γ-Co-Mischkristalle erfolgt auf DE, die der α-Co-Mischkristalle auf XG, so daß also rechts von XG paramagnetische hexagonale Co-Mischkristalle auftreten.

In den Konglomeraten der γ- und δ-Mischkristalle zwischen 40 und 47% Cr soll sich — nach Aussage der Röntgendiagramme — sehr langsam dicht unterhalb B die Bildung der Verbindung CoCr (mit wahrscheinlich hexagonalem Gitter a = 5,33, c = 7,20 Å) vollziehen. IQ entspricht der magnetischen Umwandlung der Co-reichen Mischkristalle. In den δ-Cr-Mischkristallen von etwa 50—65% Cr treten, wie schon Lewkonja[166]) festgestellt hatte, beim Abkühlen oberhalb 1200° Wärmeeffekte auf, deren Lage nach Wever ungefähr durch den oberen Teil von SOU wiedergegeben wird. Das Maximum O liegt bei 1291° und 57,5% Cr. Da unterhalb OS eine neue Kristallart niederer Symmetrie auftritt und O ungefähr der Zusammensetzung Co_2Cr_3 (57% Cr) entspricht, wird die Bildung dieser Verbindung angenommen, die selbst wieder Co und Cr in fester Lösung aufnehmen kann. Die Grenzlinien der Mischkristalle OQ und OP sind thermisch sichergestellt. Das Homogenitätsgebiet von Co_2Cr_3 ist TSOU.

Herstellung der Legierungen

Bereits 1895 hat Haynes[163]) kleine Mengen von Co—Cr-Legierungen durch Reduktion von $Co_2O_3 + Cr_2O_3$ mit Aluminium erhalten. 1905 verwendete er dasselbe Verfahren in größerem Maßstabe, erschmolz aber auch aus den Elementen in Kohletiegeln mit MgO-Auskleidung Legierungen bis 25% Cr im Gasofen, chromreichere im elektrischen Ofen. Die Gewinnung der reinen Legierungen für Versuchszwecke ist bereits im vorigen Abschnitt beschrieben worden. In größerem Maßstabe haben Wever und Haschimoto[413]) Co—Cr-Legierungen aus technisch reinen Metallen erschmolzen. Um die Oxydation des Cr und Gasaufnahme zu vermeiden, wurde zuerst Co allein im Hochfrequenzofen mit saurem Futter geschmolzen und mit einer sauren Schlacke (unter Zusatz von wenig CaO als Flußmittel) bedeckt; dann wurde die gewünschte Menge Cr eingetragen, die hinreichend überhitzte Schmelze mit 1,5—2,0% Mn desoxydiert, kurz vor dem Gießen mit 0,4% Si versetzt und wenig oberhalb Schmelztemperatur vergossen. Bei dieser Arbeitsweise wird trotz Schwindung beim Erstarren Lunkerbildung vermieden. Die Produkte enthalten etwa 0,5—1% Mn, und unter 0,5% Si.

Co—Cr-Legierungen sollen nach Patentschriften[260, 340]) auch durch Elektrolyse entsprechender Lösungen auf Eisen und anderen Metallen herstellbar und als Schutzüberzug verwendbar sein.

Eigenschaften

Für technische Zwecke kommen lediglich Legierungen bis 32% Cr in Betracht, da bei höheren Cr-Gehalten erhebliche Sprödigkeit auftritt, die wahrschein-

Literatur S. 610.

lich auf die Verbindungen CoCr und Co_2Cr_3 (s. oben) zurückzuführen ist. Die Legierungen bis 32% Cr sind zwischen 1000° und 1150° schmiedbar, werden aber bei hohen Temperaturen rotbrüchig. Eine Bearbeitung mit spanabhebenden Werkzeugen ist nicht möglich.

Die bereits von Tammann[187]) (s. a. Lehrb. Metallogr. 2. Aufl. 1921) und Haynes[201, 210, 227, 249]) erkannten hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften gewisser Co—Cr-Legierungen lassen sich nach Wever und Haschimoto[413]) auf das Zusammenwirken des sehr zähen Co mit dem stark festigkeitssteigerndem Cr zurückführen. Besonders wichtig ist es, daß die an und für sich beträchtlichen Festigkeitswerte sich bei hohen Temperaturen viel weniger verringern als bei anderen, denselben Zwecken dienenden Stoffen.

Härte: Die Messungen von Wever und Haschimoto[413]) mit Rockwellprüfer (Skala B) und Herbertpendel sind in Fig. 160 dargestellt. Im Gebiet der homogenen Co-reichen Mischkristalle nimmt die Härte zu; das Auftreten der sehr harten Verbindungen CoCr und Co_2Cr_3 macht sich durch beschleunigten Härteanstieg bemerkbar, vielfach tritt sogar Ausbrechen der Probefläche ein; in den chromreichen homogenen Mischkristallen nimmt die Härte dann mit steigendem Cr-Gehalt wieder ab. Härtebestimmungen bei höherer Temperatur durch Kugelfallprobe nach Wüst und Bardenheuer zeigten, daß die Härte mit steigender Temperatur allmählich abfällt, und zwar bei chromreicheren Legierungen weniger schnell als bei chromärmeren.

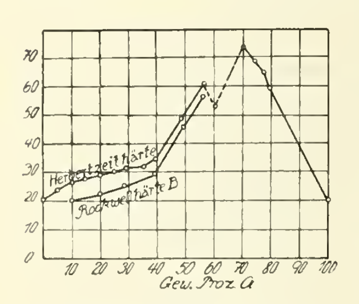


Fig. 160. Härte von Co-Cr-Legierungen nach Wever, Haschimoto[413]).

Festigkeit: Einzelne Angaben sind bereits von Haynes[249]) und Tammann (Lehrb. d. Metallographie, II. Aufl. 1921, S. 300) mitgeteilt worden. Eine systematische Untersuchung durch Wever und Haschimoto[413]) bei höheren Temperaturen lieferte die in Tab. 195 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 195

Festigkeitseigenschaften der Co—Cr-Legierungen nach Wever und Haschimoto[413])

Versuchs-temp. °C	Zugfestigkeit kg/mm²	Streckgrenze kg/mm²	Dehnung %	Versuchs-temp. °C	Zugfestigkeit kg/mm²	Streckgrenze kg/mm²	Dehnung %
	Leg. m. 20% Cr				Leg. m. 35% Cr		
20	86,5	61,3	7,6	20	79,0	55,9	2,0
600	77,5	44,6	11,1	700	72,2	46,7	6,2
800	51,0	32,2	16,9	1000	18,6	11,2	22,0
1000	18,4	12,9	27,1		Leg. m. 40% Cr		
	Leg. m. 30% Cr			690	70,9	39,9	5,7
20	91,8	63,9	4,5	800	48,5	28,1	11,3
610	86,4	54,5	6,0	1030	12,0	8,5	21,6
720	65,1	45,9	8,6				
820	50,4	37,8	11,8				
1025	20,0	14,3	15,0				

Literatur S. 610.

Man sieht aus den Zahlen, daß die Legierungen mit 30% Cr die übrigen in bezug auf die Festigkeitseigenschaften übertreffen.

Thermisches Leitvermögen ($\varkappa$) bei 59° nach Smith[317a]):

% Cr =	0	10	30	40	
$\varkappa_{59}$ =	0,490	0,142	0,130	0,105	Watt/cm. Grad.

Kerrkonstante s. Barker[347a]).

Magnetismus s. Zustandsdiagramm und ältere übereinstimmende Messungen von Honda[200]).

Chemisches Verhalten: Polierte Legierungen von 10—60% Cr verlieren ihren Glanz auch in Laboratoriumsluft lange Zeit nicht[163]); eine Legierung von 25% Cr läuft nach Haynes[201, 210]) bei etwa 500° strohgelb an und wird bei höherer Temperatur immer dunkler bis blauschwarz. Diese Vorgänge sind eingehend von Wever und Haschimoto[413]) verfolgt worden, indem sie die Verdickungsgeschwindigkeit der Oxydschicht bestimmten. Sie fanden, daß für Legierungen von 20—40% Cr beim Erhitzen an Luft zwischen 500 und 800° die Dicke der Oxydhaut nach dem von Tammann und Köster aufgestellten Exponentialgesetz (vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, S. A 471) zunimmt.

Ist t die Einwirkungszeit der Luft und y die Dicke der Oxydschicht, so gilt für eine Legierung mit 30% Cr bei der Temp. $T: t = 0{,}05\, e^{by} - 0{,}05$ und $b = 0{,}3 \cdot e^{-0{,}0039\, T}$.

Die Verzunderungsgeschwindigkeit nimmt zwischen 700 und 1000° mit steigendem Cr-Gehalt ab; bei noch höherer Temperatur ist die Verzunderung der Legierung mit 30% Cr wesentlich geringer als die der übrigen, weil die Oxydschicht auf ihr fest haftet. Das Verhalten der Co—Cr-Legierungen gegen Säuren ist von Wever und Haschimoto[413]) ausführlich untersucht worden. Tab. 196 enthält einige Zahlenwerte der Lösungsgeschwindigkeit, die Gewichtsabnahme in siedender HCl und H_2SO_4 sind in Fig. 161 wiedergegeben. Man erkennt den Einfluß von Verunreinigungen, wie sie aus den Ausgangsstoffen oder durch kleine Abweichungen bei der Schmelzführung in die Legierungen hineingelangen können.

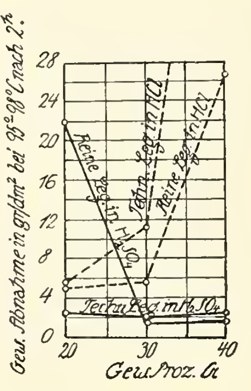


Fig. 161. Gewichtsabnahme von Co—Cr-Legierungen beim Kochen mit Säuren nach Wever, Haschimoto[413]).

Tabelle 196

Lösungsgeschwindigkeit von Co-Cr-Legierungen (unpoliert) in bewegten Säuren bei Raumtemperatur

% Cr	Gewichtsabnahme in g/dm² in 0,2 n-H_2SO_4			Gewichtsabnahme in g/dm² in 0,2 n-HCl		
	164 St.	328 St.	492 St.	164 St.	328 St.	492 St.
20	1,0956	1,7676	2,5763	1,1119	2,2334	3,4933
30	0,9895	0,9995	1,0025	1,8902	1,4448	2,0356
40	2,7880	2,8190	2,8180	4,0615	5,3841	10,6450

Verdünnte HNO_3 löst Legierungen mit 10% (Rohn[341])) und 20%, während solche mit 30 und 40% Cr wenig angegriffen werden[413]). Weitere Angaben über das Verhalten gegen Säuren bei Haynes[163, 201, 210, 249]). Guertler und Lie-

Literatur S. 610.

pus[312]) haben das Verhalten einer Legierung mit 50% Cr gegen Regen- und Seewasser, anorganische und organische Säuren, Alkalien, H_2O_2, Cl_2-Wasser, NH_3-, Na_2S-, $HgCl_2$-, $MgCl_2$-Lösungen mit dem Verhalten anderer Legierungen verglichen.

Ternäre Legierungen mit Co und Cr

Co—Cr—C. Wever und Haschimoto[413]) haben den Einfluß von Kohlenstoffzusätzen zu Co—Cr-Legierungen durch thermische Analyse und Gefügeuntersuchungen festgestellt. Die wichtigsten Ergebnisse sind aus den graphischen Darstellungen zu entnehmen. Fig. 162 zeigt die Erstarrungsfläche der Legierungen mit C-Gehalten bis ~ 2,5%; auf dieser Fläche scheiden sich ternäre Mischkristalle ab; sie wird nach tieferen Temperaturen durch eutektische Linien begrenzt. Die Löslichkeit des C in den Co—Cr-Mischkristallen bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation ergibt sich aus Fig. 163, während Fig. 164 die Strukturbestandteile langsam gekühlter Co—Cr—C-Legierungen angibt.

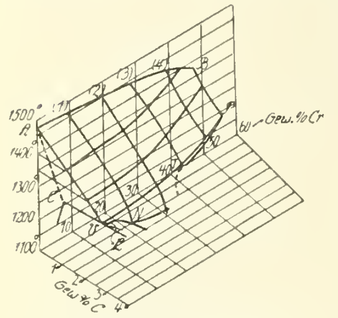


Fig. 162. Erstarrungsfläche an der Co-Ecke des Systems Co—Cr—C; auch den Einfluß von C auf den Co-Schmelzpunkt zeigend nach Wever, Haschimoto[413]).

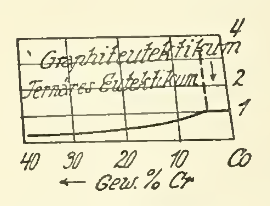


Fig. 163. Löslichkeit von C in den Co—Cr-Mischkristallen bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation nach Wever, Haschimoto[413]).

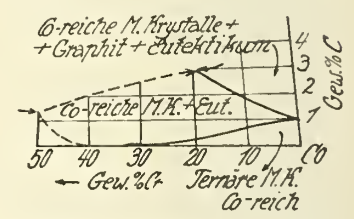


Fig. 164. Gefüge der Co—Cr—C-Legierungen nach langsamer Abkühlung. Wever, Haschimoto[413]).

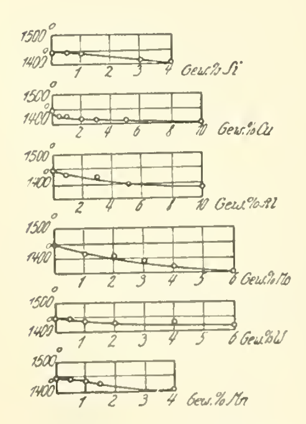


Fig. 165. Einfluß von Zusätzen auf den Schmelzpunkt von Co—Cr-Legierungen nach Wever, Hashimoto[413]).

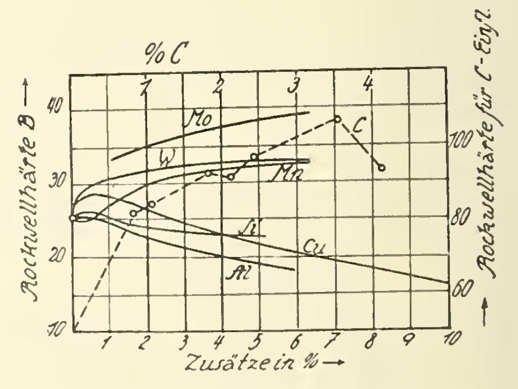


Fig. 166. Einfluß von C und anderen Zusätzen auf die Härte von Co—Cr-Legierungen nach Wever und Haschimoto[413]). Man beachte die verschiedene Bezifferung der Ordinaten (linke Skala für alle Zusätze, rechte Skala für C).

Literatur S. 610.

Die Rockwellhärte der Co—Cr—C-Legierungen ist nach den Messungen von Wever und Haschimoto aus Fig. 166 zu entnehmen.

Co—Cr—X (X = Si, Cu, Al, Mo, W, Mn). Wever und Haschimoto[413]) haben festgestellt, welche Änderungen Struktur, Schmelzpunkt und Rockwellhärte erleiden, wenn Legierungen von 70% Co und 30% Cr mit steigenden Zusätzen von C, Si, Cu, Al, Mo, W, Mn, Ni versetzt werden.

Die Schmelzpunkte sind in Fig. 165, die Härten in Fig. 166 wiedergegeben. Bei Si, Cu, Al, Mn bilden sich wenigstens bis zu den in Fig. 165 angegebenen Zusatzmengen nur ternäre Mischkristalle, bei Mo und W tritt auch ein eutektischer Strukturbestandteil auf. Die Untersuchung enthält auch Angaben über Schmiedbarkeit, Hitzebeständigkeit und Angreifbarkeit der ternären Legierungen durch HCl, H_2SO_4 und HNO_3.

Über vergütbare Co—Cr-Legierungen mit Zusätzen von Be, Fe vgl. [486]) und S. 582, die Herstellung von Legierungen mit sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Zusätzen von Fe und anderen Metallen vgl. [491]). Co—Cr—W s. S. 608.

Schnellschneidmetalle (Stellite) auf Co—Cr-Grundlage

Legierungen von Co und Cr bilden die Grundlage einer Reihe technischer Legierungen, die als „Schnellschneidmetalle" neuerdings Bedeutung erlangt haben.

Nachdem Haynes zuerst — wie bereits oben (S. 595) angegeben — binäre Co—Cr-Legierungen hergestellt und für technische Verwendung in Aussicht genommen hatte, ging er später [233a]) zu ternären und polynären Legierungen über, insbesondere zu solchen mit Zusätzen von W und Mo, deren wertvolle Eigenschaften sich durch Zusätze von C (B, Si) noch steigern lassen (Haynes[201, 210, 226, 227, 229, 246, 251])). Für derartige Legierungen aus Co, Cr, W, Mo, Fe, C ist nach Vorschlag von Haynes wegen ihres Glanzes der Name „Stellit" in Aufnahme gekommen; neuerdings werden sie in Deutschland (nach Schulz, Jenge, Bauerfeld[347])) als „Schnellschneidmetalle" bezeichnet; Handelsnamen sind[347]): Celsit, Caedit, Percit, Lithinit; nickelhaltige Sorten heißen Akrit.

Während ursprünglich daran gedacht wurde, diese festen, harten und chemisch sehr widerstandsfähigen Legierungen als korrosionsbeständige Geräte in Haushalt, Laboratorium und Technik zu verwenden, ist dieser Zweck — wahrscheinlich infolge der Verbreitung der rostsicheren Stahlarten — neuerdings ganz zurückgetreten, dagegen ist ihre Bedeutung als „Schneidmetall" im Wachsen, weil sie die Schneidstähle durch Härte und Schneidhaltigkeit bei hohen Temperaturen übertreffen.

Zusammenfassende Darstellungen: Werkstoffhandbuch Stahleisen H 71/1—3 — Rapatz: Edelstähle (J. Springer, Bln. 1925) S. 166. — E. H. Schulz[298, 347]) — Weissenberg[391]) — Schmitz-Dumont[405]) — Drury[443]) — Guillet, Godfroid[252]) — Losee[308a]) — Drescher[300]).

Herstellung der Legierungen im technischen Maßstabe ist beschrieben von Losee[308a]) und Drury[443]).

Zusammensetzung

Während ältere Stellite neben Co, Cr, W auch Mo enthielten, fehlt dies bei den neueren meistens; nur die nickelhaltigen Akrite sind Mo-haltig. Der C-Gehalt, der früher wenig beachtet wurde, ist nach späteren Angaben (Oertel bei Schulz[298]), Loebbecke[419])) von großer Bedeutung. Über den Einfluß eines Eisenzusatzes s. besonders Oertel, Pakulla[305]). Tab. 197 enthält eine Auswahl der Angaben über die Zusammensetzung von Stelliten.

Literatur S. 610.

Tabelle 197

Zusammensetzung von Stelliten (Nebenbestandteile sind fortgelassen)

	Co	Ni	Cr	W	Mo	Fe	C	
1	50	—	27	12	—	5	2,5	Werkst. Hdb. Stahl H 71 1-3.
2	40—55	—	15—33	10—17	—	—	bis 2	Schulz[298])
3	50	—	20—25	20—25	—	4—5	2—3	Oertel bei [298])
4	45—50	—	25—30	15—20	—	—	2,7	Drury[443])
5	53—55	—	24—33	17,5	—	5,2	—	Int. Crit. Tab. II, 593
6	34,6	—	26,4	12,7	9,4	—	1,8	Guillet, Godfroid[252])
7	38	10	30	16	4	—	2—5*)	Schulz[298])
8	19,8	18,5	26,5	8,7	4,4	11	0,9*)	Deiss[362a])

Gefüge: Bei der sehr wechselnden Zusammensetzung der Schnellschneidmetalle ist natürlich ein gleichartiger Gefügeaufbau nicht zu erwarten. Nach Haynes[251]) werden sehr harte Co—Cr-Mischkristalle durch sehr kleine Kristalle (vielleicht Doppelkarbide von Cr und W) verkittet. Röntgenoskopisch stellte Drury[443])) (s. Analyse Nr. 4) fest, daß ein kubisch-flächenzentrierter ternärer Mischkristall (Co, Cr, W) mit einem Parameter von 3,585 Å auftritt; er entspricht dem β-Co mit a = 3,554 Å, dessen Gitter durch Eintritt von Cr und W erweitert und verzerrt ist. Neben dem Mischkristall sind noch Karbide vorhanden. und zwar wahrscheinlich Cr_4C und Cr_7C_3 oder — bei höherem W-Gehalt auch Cr—W-Karbide, vgl. System Co—W—C. Ähnliche Angaben liegen auch von Oertel, Pakulla[305]) nach mikroskopischem Befund vor. Für Akrite (s. Analyse 7) fanden Schulz und Mitarbeiter[298, 347]) feinkörniges oder dendritisches Gefüge mit scharfen (Karbid?-)Nadeln. Von Wichtigkeit sind die Feststellungen von Loebbecke[419]), daß bei mehr als 3,7% C Graphit im Gefüge erscheint und daß das Gefüge durch Geschwindigkeit der Abkühlung und Wärmebehandlung beeinflußt werden kann. Über weitere von Köster[488]) durchgeführte Gefügeuntersuchungen am System Co—Cr—W s. S. 608.

Mechanisch-technologische Eigenschaften

Härte: Die Schnellschneidmetalle sind von Raumtemperatur bis etwa 300° oder 400° nicht härter als gute Schnellschneidstähle; ihre Härte sinkt aber bei höherer Temperatur viel weniger ab, als bei diesen. Fig. 167 zeigt die Brinellhärten nach Versuchen von Rapatz[317b]); Kurve 1 und 3. Die geklammerten Zahlen lassen erkennen, daß die Härte nach dem Warmversuch bei Stahl die ursprüngliche Höhe bei Raumtemperatur nicht wieder erreicht, wohl aber beim Stellit. Kurve 2 zeigt die Werte eines älteren Materiales[252]). Von Oertel und Pakulla[305]) sind ähnliche Angaben gemacht worden; vgl. auch Drury[443]). Die Härte läßt sich nach Loebbecke[419]) durch Wärmebehandlung stark beeinflussen; sie wird vorwiegend durch den C-Gehalt bestimmt; bis 3,2% C findet Anstieg, dann Abfall statt. Bei konstantem C-Gehalt (2,5%) ändert W an der Härte nur wenig; Vermehrung der Cr-Menge steigert die Härte.

Einige *Festigkeitswerte* sind von Drury[443]) angegeben. Schneidfähigkeit und Verschleißfestigkeit werden behandelt in den oben erwähnten zusammenfassenden Schriften sowie von Drescher[300]), Oertel, Pakulla[305]) und Loebbecke[419]).

*) Akrit

Literatur S. 610.

Infolge ihrer Härte sind Schnellschneidmetalle durch spanende Werkzeuge nicht bearbeitbar; die rohen Formen werden durch Gießen, die eigentlichen Schneidflächen durch Schleifen erzeugt. Wegen des hohen Preises und der Sprödigkeit werden im allgemeinen die schneidenden Teile auf Stahlhalter gelötet oder geschweißt. Man kann auch geschmolzenen Stellit auf Stahlunterlagen auftragen und im Breizustand formen (Auftragsschweißung vgl. Thon[392])).

Fig. 167. Brinellhärte von Schneidmetall (——) und Schnelldrehstahl (- - - -) nach Rapatz[317b]), älterem Stellit (-·-·-) Guillet, Godfroid[252]). Die geklammerten Zahlen geben die Härte bei Raumtemperatur nach dem Warmversuch.

Der *thermische Ausdehnungskoeffizient* von Stelliten verschiedener Art wurde von Souder und Hidnert[269]) zu $1{,}1 \times 10^{-5}$ bis $1{,}65 \times 10^{-5}$ gefunden.

Erstarrungspunkt: Ein Schneidmetall mit 46—47% Co, 33—34% Cr, 13 bis 15% W und 2—5% Fe zeigte mit zunehmendem C-Gehalt Absinken des Kristallisationsbeginns:

% C =	0,3	0,95	1,3	2,95
Beginn der Erstarrung ° C =	1373	1338	1317	1296

Die eutektische Enderstarrung trat immer bei 1250—1260° ein (Oertel, Pakulla[305])). Über die Änderung des Erstarrungspunktes von Co—Cr-Legierungen durch Mo oder W vgl. Fig. 165.

Das *Reflexionsvermögen* der Stellite ist sehr ausführlich im Spektralbereich von 60—4000 mμ untersucht worden (Gleason[420]), Hulburt[242b]), Coblentz und Mitarbeiter[252a]), Abbot, Fowle, Aldrich[279b])); veranlaßt sind diese Messungen sehr wahrscheinlich dadurch, daß die Haltbarkeit der Stellite an der Luft sie für Spiegel optischer Instrumente geeignet erscheinen ließ.

Chemisches Verhalten: Wie bereits erwähnt, sind die Stellite an der Luft sehr beständig, bei höherer Temperatur bedecken sie sich mit einer dunklen schützenden Oxydhaut. Gegen die Einwirkung starker Säuren, Alkalien usw. sind sie recht widerstandsfähig, etwa ebenso wie die Co—Cr- oder Co—W-Legierungen. Einzelheiten findet man in den oben erwähnten Arbeiten von Haynes, ferner bei Oertel und Pakulla[305]) und Loebbecke[419]). Über die Analyse von Akriten berichtet Deiss[362a]). Ein ausführliches Verzeichnis der in Patenten beschriebenen Schnellschneidmetalle (Stellite) findet man in Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, Kobalt, System Nr. 58, A, S. 214 ff.

Kobalt-Molybdän-Legierungen

hat zuerst Sargent[117]) durch Erhitzen der Oxyde der beiden Metalle mit Kohle im elektrischen Ofen hergestellt.

Das **Zustandsdiagramm** des Systems Kobalt-Molybdän ist von Raydt und Tammann[230]) aufgestellt und von Takei[387]) ergänzt worden. Jene führten thermische und mikroskopische, dieser außerdem auch dilatometrische Messungen aus. Die Umwandlungen im festen Zustand sind von Köster und Tonn[481]) durch dilatometrische, magnetometrische und Härtemessungen, sowie durch Gefüge-

Literatur S. 610.

beobachtungen ermittelt worden. Im Zustandsdiagramm von Fig. 168 sind die Angaben aller genannten Autoren benutzt.

Raydt und Tammann[230]) verwendeten aluminothermisch aus MoO_2 gewonnenes, siliziumhaltiges, fast aluminiumfreies Molybdän und bis auf konstanten Schmelzpunkt umgeschmolzenes Kobalt, das noch 0,9% Nickel, 0,45% Eisen und 0,35% in Salpetersäure unlösliche Bestandteile enthielt. Das Zusammenschmelzen der Metalle erfolgte bis 40% Molybdän in Porzellanrohren unter Wasserstoff durch Auflösen kleiner Molybdänstücke in geschmolzenem Kobalt. Molybdänreichere Legierungen wurden in Magnesiaröhren erschmolzen, die auf etwa 1600° erhitzt und dann mit dem Metallgemisch beschickt wurden. Legierungen mit mehr als 65% Molybdän konnten durch Erhitzen auf 1800° nicht mehr vollständig verflüssigt werden. Fixpunkte der Temperaturmessung waren: Smp. Sb: 630,6°, Smp. Au: 1064°, Smp. Ni: 1451°.

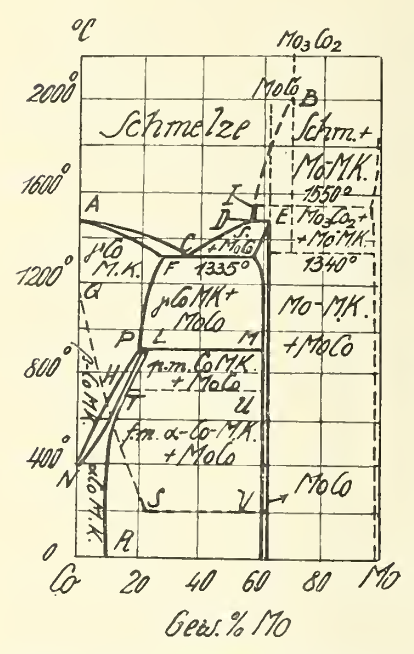


Fig. 168. Zustandsdiagramm des Systems Co—Mo nach Raydt, Tammann[130]) und Köster, Tonn[481]).

Die *Erstarrung der Schmelzen* findet nach Raydt und Tammann[230]) in folgender Weise statt. Entlang AC scheiden sich Mischkristalle der Zusammensetzung AF ab. Vom eutektischen Punkt C (1335°, 37% Mo) bis D (1484°, 57% Mo) kristallisiert die Verbindung CoMo, und von D nach höheren Mo-Gehalten Mo-reiche Mischkristalle. Nach Takei[387]) dagegen scheidet sich von D bis I (1550°, 65% Mo) die Verbindung Co_2Mo_3 aus, und erst die molybdänreicheren Schmelzen liefern Mischkristalle des Mo, die bei Raumtemperatur 2% Co enthalten. Die beiden Verbindungen CoMo und Co_2Mo_3 schmelzen demnach unter Zerfall. Beim Abkühlen der Schmelzen rechts von I vollzieht sich bei 1550° die Reaktion Mo-Mischkristall + Schmelze I → Co_2Mo_3 und beim Abkühlen der Schmelzen zwischen D und I findet bei 1484° die Reaktion Co_2Mo_3 + Schmelze D → CoMo statt.

Umwandlung fester Legierungen. Der an Mo gesättigte Co-Mischkristall enthält nach Raydt, Tammann[230]), (bei 1335°) 28% Mo; nach Köster, Tonn[481]) vermindert sich seine Konzentration mit abnehmender Temperatur entlang FP und LR bis 9% (0°). Hiermit steht im Zusammenhang die beträchtliche Härtbarkeit (Ausscheidungshärtung, Vergütung; vgl. ds. Hdb. IV, 3, 2, A 161 und die Abbildungen bei Köster, Tonn), die Co—Mo-Mischkristalle geeigneter Konzentration nach Abschrecken und Anlassen erfahren. — Takei[387]) stellte fest, daß γ- und β-Co—Mo-Mischkristalle ebenso wie β-Co selbst kubisch-flächenzentriert sind. (Zwillingsbildungen, die in einem Mischkristall mit 20% Mo auftreten, sind nach Vogel[273a]) vorwiegend auf Kaltbearbeitung beim Schleifen zurückzuführen.)

Die polymorphe Umwandlung der kubischen Mischkristalle in die hexagonale Form vollzieht sich nach Köster, Tonn entlang NP (NL). Im Heterogenitätsgebiet findet nach Takei bei 1040° nach Köster, Tonn bei

Literatur S. 610.

920° auf der Horizontalen PLM die peritektische Reaktion: γ-Co-Mischkristalle + CoMo ⇄ α-Co-Mischkristalle statt. — Die Verbindung Co_2Mo_3 ist nach Abscheidung aus der Schmelze nur bis 1340° abwärts beständig; sie zerfällt bei dieser Temperatur in CoMo und Mo-reiche Mischkristalle.

Die magnetische Umwandlung der paramagnetischen γ-Mischkristalle (zuerst von Raydt, Tammann untersucht) erfolgt nach Köster, Tonn beim Abkühlen entlang QHSV; wenn dagegen das Konglomerat der ferromagnetischen α-Co-Mischkristalle mit dem nicht ferromagnetischen CoMo erhitzt wird, so findet der Verlust des Ferromagnetismus (Curiepunkt) bei 740° auf der Horizontalen TU (Köster, Tonn), bei 750—790° (Raydt, Tammann) statt.

Sehr beachtenswert ist es, daß die Kurven der polymorphen (NP) und der magnetischen Umwandlung (QHS) sich bei ∼ 10% Mo schneiden, so daß sich ähnliche Verhältnisse wie bei den Co—Cr-Legierungen (S. 595) ergeben.

Chemisches Verhalten der Co—Mo-Legierungen gegen verschiedene Agenzien ist von Guertler und Liepus[312]) untersucht worden. Mischkatalysatoren von Mo mit Co zeigen bei der NH_3-Synthese gegenüber Mo gesteigerte Wirksamkeit, die auf Verbindungsbildung zurückgeführt wird, aber nach einigen Wochen verschwindet, wenn mehr als 30—40% Co vorhanden ist (Mittasch, Keunecke[465])).

Ternäre und polynäre Legierungen

Co—Mo—C. Kohlenstoffhaltige Co—Mo-Legierungen hat Sargent[117]) auf die bereits beschriebene Weise hergestellt und auch ihre Dichten gemessen. In einer Legierung von 43% Mo und 0,87% C ließ sich die Natur der Karbidphase röntgenographisch nicht feststellen, obwohl charakteristische Linien vorhanden waren (Adelsköld und andere[484])).

Co—Mo—Si. Eine siliziumhaltige Co—Mo-Legierung wird als Elektrodenmaterial von der Chile Exploration Comp.[257]) empfohlen.

Co—Mo—Zr. Eine Legierung von 65% Co, 25% Zr und 10% Mo, mit einem Schmelzpunkt von 1600°, wird von einem ungenannten Verfasser[415]) als sehr hitzebeständig für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke empfohlen.

Co—Mo—Al. Nach Schirmeister[209]) wirkt ein kleiner Mo-Zusatz zu Co—Al-Legierungen härtend, gefügeverfeinernd und festigkeitssteigernd. Die Luftbeständigkeit wird dadurch verbessert, die Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure verschlechtert. Die Herstellung der Legierungen aus kohlenstoff- und schwefelfreien Materialien erfolgt aluminothermisch oder über eine Zwischenlegierung, die man durch Eintragen der Oxyde in geschmolzenes Aluminium gewinnen kann.

Co—Mo—Cu. Über dieses System liegen Untersuchungen von Dreibholz[295]) vor, welche hauptsächlich die Feststellung der Mischungslücke und des Gebietes der festen Lösungen zum Ziele hatten. Dargestellt und mikroskopisch untersucht wurden die Legierungen 1—7 im Diagramm (Fig. 169). Für das Randsystem Co—Cu wird das oben (S. 579) besprochene, für Co—Mo ein von Raydt, Tammann[230]) entworfenes Diagramm zugrunde gelegt; für Mo—Cu wird angenommen, daß eine wechselseitige Löslichkeit nicht vorhanden ist. Die Fig. 169 soll die Verhältnisse bei Raumtemperatur veranschaulichen.

Die Legierungen 1, 3, 5 und 7 liegen innerhalb der Mischungslücke, welche somit tief in die Kobaltecke reicht. Legierungen innerhalb des Vierecks abdc bestehen aus einem Gemenge von Kupfermischkristallen der Zusammensetzung ab und Kobaltmischkristallen, deren Zusammensetzung sich auf der Linie cd ändert.

Literatur S. 610.

Im Gleichgewichtsdreieck def stehen Mischkristalle de und die harte und spröde Verbindung CoMo, im Dreieck dfb Mischkristalle b und d und CoMo, im Dreieck fgb Molybdän, Mischkristalle b und CoMo im Gleichgewicht. Im Viereck MogbCu stehen wieder Kupfer- und Molybdänmischkristalle im Gleichgewicht. Alle Legierungen dieser Konzentrationsbereiche haben keine technische Be-

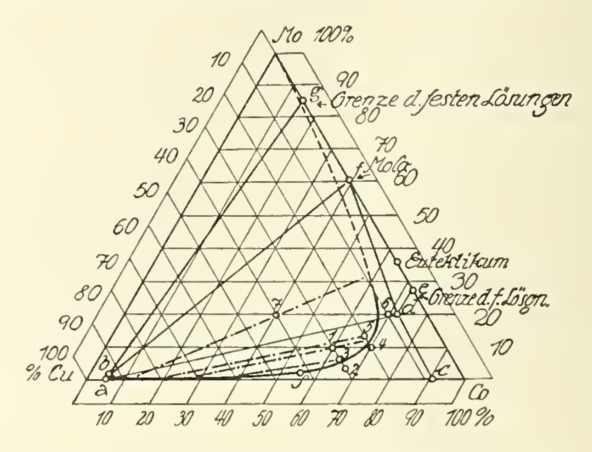


Fig. 169. Mischungslücke im ternären System Co—Mo—Cu nach Dreibholz[205]).

deutung, nur Legierungen, die innerhalb der Grenze der festen Lösungen, also im Konzentrationsbereiche Cocde liegen, können technisch verwertbar sein.

Über weitere Legierungen, die neben Kobalt und Molybdän noch andere Metalle enthalten, siehe S. 586, 588, 599 und 610.

Co—Mo—Fe s. Köster, Tonn[481b]) und „Eisenlegierungen".

Kobalt-Wolfram-Legierungen

Bernoulli[35]) reduzierte ein Gemisch der beiden Metalloxyde mit Kohle bei Weißglut; er erhielt Legierungen mit höchstens 10% Wolfram. Sargent[117]) erschmolz aus den Oxyden und Kohle im Kalktiegel im elektrischen Lichtbogenofen Legierungen von 29,2 und 51,9% W, die sehr fest und zähe, wie auch stark magnetisch waren. Rumschöttel[239]) hat eine Co—W-Legierung mit 33% W auf eine nicht näher beschriebene Art hergestellt.

Kremer[242]) erschmolz Legierungen mit 26, 37, 48,3 und 80% W aus Kobalt und Wolfram in Kohletiegeln mit Magnesiaauskleidung bei 2000° im elektrischen Widerstandsofen. Wolframreiche Legierungen bis zu 93% W gewann auch Stein[245]) durch Schmelzen der Metalle im Widerstands- oder Lichtbogenofen, wobei Wolfram zum Teil oxydiert wird, zum Teil verdampft. Kreitz[277]) arbeitete zur Erschmelzung von Legierungen für die thermische Analyse ganz ähnlich wie Kremer und Stein. Um für physikalische Messungen fehlerfreie Proben zu erhalten, schmolz er die Legierung im Lichtbogenofen ein, entkohlte durch Zusatz von Co_2O_3 und CaO, desoxydierte und entgaste mit Kobalttitanid (0,4% Ti); es blieben weniger als 0,1% Ti im Guß.

Geisz und van Liempt[371]) haben Co—W-Legierungen von homogener Struktur durch mehrstündiges Erhitzen eines aus Pulver der beiden Metalle gepreßten Stäbchens bis knapp unter den Durchschmelzpunkt erhalten; s. auch

[492] u. [478]). Drebes[388]) hat schließlich sehr wolframreiche Legierungen aluminothermisch hergestellt.

Zustandsdiagramm. Kreitz[277]), der nach thermischer Analyse und Gefügeuntersuchungen einen Teil des Zustandsdiagramms aufstellen konnte, gewann seine Schmelzen in der oben angegebenen Weise aus Wolframpulver mit 0,56% Si, 0,24% C und 1,54% Fe und Würfelkobalt mit 0,23% Si, 0,18% C und 0,125% Fe. Das in Fig. 170 dargestellte Diagramm ist demnach durch diese Verunreinigungen beeinflußt. Es wird ergänzt durch die Ergebnisse von Köster und Tonn[481]), welche die Gleichgewichte der festen Legierungen dilatometrisch, magnetometrisch sowie durch Härtemessungen und Gefügebeobachtungen untersuchten.

Die *Erstarrung der Schmelzen* verläuft nach Kreitz folgendermaßen:

Aus der kobaltreichen Schmelze scheiden sich entlang ABC Mischkristalle ab, die höchstens (bei E) 39—40% W enthalten. Das Maximum B (1500°) entspricht ungefähr einer Verbindung Co_6W. Vom eutektischen Punkt C (44,5% W, 1480°) kristallisiert entlang CD die Verbindung CoW, die bei D (1634°) in wolframreiche Mischkristalle und Schmelze zerfällt. Diese Angaben werden durch die Gefügeuntersuchungen von Kremer[242]) und Stein[245]) im wesentlichen bestätigt; auch die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (s. unten) können mit dem angeführten Diagramm in Einklang gebracht werden und ebenso die Beobachtungen von Agte, Becker und v. Göler[478]) an Sinterlegierungen. Vgl. [498]).

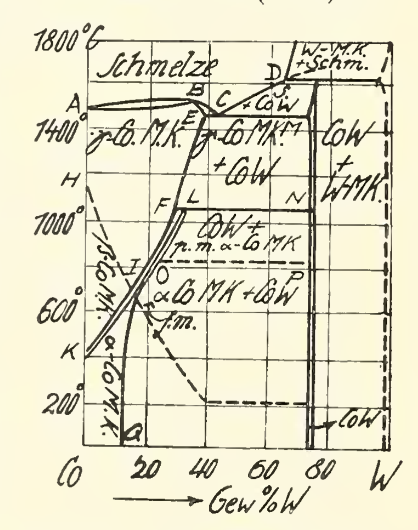


Fig. 170. Zustandsdiagramm des Systems Co-W nach Kreitz[277]), Köster und Tonn[481]).

Umwandlungen im festen Zustand. Nach Köster und Tonn[481]) verlaufen die verschiedenen Umwandlungen in festen Co—W-Legierungen (bis etwa 75% W) genau in derselben Weise wie bei den Co—Mo- und ähnlich wie bei den Co—Cr-Legierungen; aus einem Vergleich der Fig. 170 mit der Beschreibung von Fig. 168 ist demnach die Bedeutung der einzelnen Kurven zu erkennen, so daß sich eine Wiederholung erübrigt. Die Zahlenwerte der Temperaturen und Konzentrationen für Co—W-Legierungen sind der Fig. 170 zu entnehmen. Vgl. [498]).

Magnetische, röntgenographische und Gefügeuntersuchungen an abgeschreckten Sinterlegierungen (Darstellung s. oben) von Agte, Becker, v. Göler[478]) bestätigten ungefähr die in Fig. 170 dargestellten Verhältnisse; insbesondere war zu erkennen, daß die Verbindung (CoW) sowohl Co wie W in fester Lösung aufnimmt. Die angegebenen Werte für die Löslichkeit von W in Co (∼ 21%) und von Co in W (∼ 3,5%) sind nicht mit den Zahlen aus der Fig. 170 vergleichbar, weil sie sich auf schnell gekühlte Legierungen beziehen.

Eigenschaften

Die Co—W-Legierungen sind weiß und gut polierbar (Stein[245])). Die *Dichte* für eine Legierung mit 29,2% W beträgt 8,92, für eine solche mit 51,9% W 10,96. Die W-ärmeren Legierungen (Mischkristalle bis 40% W) sind sehr fest und zähe, die W-reicheren hart und brüchig (Kremer[242]), Kreitz[277])); auf der Drehbank bearbeitbar sind nur Legierungen bis zu 5% W (Stein[245])). Die *Brinellhärte*

Literatur S. 610.

(Kugel 5 mm Ø, Belastung 500, 750, 1000 kg) ist nach Kreitz[277]) in Tab. 198 angegeben. Nach Drebes[388]) sind Legierungen mit 75—95% W so hart, daß sie als Ziehdüsen an Stelle von Diament verwendet werden können. Der *elektrische Widerstand* ist nach Kreitz[277]) in Tab. 198 aufgenommen. Die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes sind von Geisz und van Liempt[371]) an sehr reinen Legierungen (Darstellung s. oben) bestimmt worden, ihre Zahlen sind in Fig. 171 dargestellt.

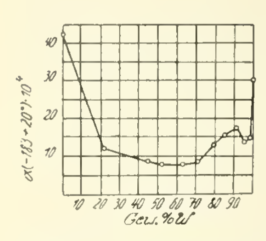


Fig. 171. Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von Co—W-Legierungen nach Geisz, van Liempt[371]).

Das Verhalten der Co—W-Legierungen gegen Säuren ist nach Kreitz[277]) durch die Angaben der Tab. 198 gekennzeichnet.

Nach Stein[245]) nimmt die Löslichkeit in H_2SO_4 (d 1,18) bis 30% sehr erheblich zu, hat bei 44% (Eutektikum!) ein Maximum und fällt dann dauernd auf immer kleinere Werte.

Tabelle 198

Härte, spez. Widerstand und Löslichkeit in sauren Flüssigkeiten der Kobalt-Wolframlegierungen nach Kreitz[277]).
(Darstellung der Legierungen s. oben)

% W	% Fe	Brinellhärte	Spez. Widerstand $\rho \cdot 10^4$	Lösl.-geschw.*) i. H_2SO_4 (1,18) in mg/mm² · St bei 20°	Lösl.-geschw. in 2% NaCl+5% HNO_3 in mg/mm² · St bei 98°
0,0	0,61	185	0,0980	0,000065	0,0482
0,95	0,56	188	0,0375**)	0,00025	—
2,15	0,7	196	0,1905	0,00072	—
3,025	0,68	202	0,2270	0,00135	0,334
4,64	0,5	214	0,3130	0,0012	0,406†)
9,7	0,62	282	0,4450	0,00061	—
12,01	0,6	—	0,8060***)	0,0003	0,736
24,15	—	288	0,7145	—	—

Ternäre Legierungen

Co—W—C: Hartmetalle aus Wolframkarbid und Kobalt. Hartmetalle mit Wolframkarbiden als Hauptbestandteil sind zuerst bei der Herstellung von Wolframdraht (als Ersatz für Diamantziehdüsen) verwendet worden; sie kamen als „Lohmannit" oder „Volomit" in den Handel. Um die Verbesserung dieser Kunststoffe haben sich zahlreiche Erfinder bemüht, wie aus der umfangreichen Patentliteratur (Gmelins Handbuch d. Anorg. Chem., Wolfram, System Nr. 54, S. 193) hervorgeht. Ein wesentlicher Fortschritt wurde erzielt, als Schröter[290a]) aus Wolfamkarbid unter Zusatz von wenig Co ein Material herstellte, das in der Härte den älteren Erzeugnissen gleichkam, sie an Festigkeit aber übertraf, und daher nicht nur zu Ziehdüsen, sondern auch als Schneidmetall für alle Arten spanender Werkzeuge Anwendung finden konnte. In Deutschland wird dies Material als „Widia", in den Vereinigten Staaten als „Carboloy" oder „Elmarid" bezeichnet. Zusammenfassende Darstellungen über das Hartmetall aus WC und

*) Die Akkumulatorensäure löst fast nur Kobalt.
**) Wahrscheinlich Druckfehler für 0,1375.
***) Wahrscheinlich Druckfehler für 0,5060.
†) Legierung mit 5,02% Wolfram.

Literatur S. 610

Co findet man bei Skaupy: Metallkeramik (Berlin, Verlag Chemie, 1931), Becker, Hochschmelzende Hartstoffe (Berlin, Verl. Chemie, 1933), Hoyt[440]), Fehse, Schröter[471]) und Becker[489]).

Darstellung. Die wolframkarbidhaltigen Hartlegierungen werden z. T. durch Schmelzung, z. T. durch Sinterung hergestellt; für das bisher technisch wertvollste Produkt aus WC und Co ist das letzte Verfahren üblich. Das in bekannter Weise hergestellte WC (vgl. ds. Hdb. IV, 1, 2 S. 844 ff.) wird mit etwa 5% feinem Co-Pulver gemischt, feingemahlen, unter hohem Druck gepreßt (vgl. ds. Hdb., IV, 1, 2 S. 724) und dann in indifferentem oder reduzierendem Gas bei etwa 900° gesintert. Es entsteht hierbei ein einigermaßen festes, aber noch mit allen gebräuchlichen Werkzeugen bearbeitbares Material, das nunmehr seine Gebrauchsform erhält, wobei ein Schwund von 20% zu berücksichtigen ist. Die endgültige Härtung erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen in indifferentem Gas auf 1400 bis 1500°. Eine Verbesserung des Produktes soll dadurch möglich sein, daß die Pressung bei hoher Temperatur vorgenommen wird. Abgeänderte Herstellungsverfahren bei [389, 422, 442, 477, 496]).

Eigenschaften

Gefüge: Da WC bei 2750°, W_2C bei 2600°, ihr eutektisches Gemisch bei 2525° schmelzen, entspricht das auf höchstens 1600° erhitzte technische Produkt keinem Gleichgewichtszustand. Gregg und Küttner[416]) haben röntgenographisch in „Widia" (5,7% C, 6,1% Co) nur WC, in „Elmarid" (5,9% C, 4,5% Co) nur WC und W_2C nachweisen können. Eine systematische mikroskopische Gefügeuntersuchung von Wyman und Kelley[441, 466]) an WC—Co-Legierungen mit 0—100% Co ließ erkennen, daß Co bei hohen Temperaturen erhebliches Lösungsvermögen für WC besitzt. Gemische bis zu 35% WC zeigen nach Sintern bei 1400° nicht die ursprünglichen WC-Teilchen mehr, sondern Neubildungen; das Co schmilzt unter Aufnahme von WC bereits bei 1400° und verkittet das Wolframkarbid. Bei kleineren Co-Gehalten kann natürlich nur ein Teil des WC (vorübergehend) in Co gelöst werden. Im fertigen Produkt ist nach Wyman und Kelley[441, 466]) wahrscheinlich Co in Form eines ternären Mischkristalls vorhanden. Der letzten Angabe widerspricht ein Befund von Adelsköld[484]), der aus einer Legierung von 47% W, 1% C, 52% Co durch Behandlung mit HCl ein Doppelkarbid W_3Co_3C oder W_2Co_4C mit kubisch-flächenzentriertem Gitter (a = 11,01 Å) herstellen konnte.

Die *physikalisch-technischen Eigenschaften* der WC—Co-Legierungen sind in Tab. 199 nach den Mitteilungen von Agte[451a]) und Hoyt[440]) zusammengestellt.

Tabelle 199

Eigenschaften von WC—Co-Legierungen nach Hoyt[440]) und Agte[451a])

	Co-Gehalt in %					
	3	~ 5 (Widia)*)	6	9	13	20
Dichte (21°)	15,0	14,8	14,8	14,6	14,1	12,5
Ausdehnungskoeff. × 10^6	—	5 (20—1000)	—	—	6 (20—400)	—
Brinellhärte (10 u. 30 kg Last)	1380	~ 2000	1450	1365	1255	755
Biegefestigkeit kg/mm²	—	150—180	—	—	174—192	—
Torsionsfestigkeit kg/mm²	—	100—140	—	—	—	—
El. Widerstand (20°) $\rho \cdot 10^6$	21,3	20—25	21,1	22,3	19,6	29,2
Temp.-Koeff. von $\rho \cdot 10^3$ (20° bis 30°)	4,7	3,5	4,5	4,3	4,4	3,8
Magnet. Induktion b. 1000 Oe	1880	—	2330	2620	3290	3990

*) Werte von Agte[451a]).

Literatur S. 610.

Für die Legierung mit 13% macht Hoyt[440]) noch folgende Angaben: Brinellhärte b. 1100°: 36, b. 1300°: 2,7; Elastizitätsmodul: 61000 kg/mm²; Torsionsmodul: 13400 kg/mm²; Druckfestigkeit: 413 kg/mm²; Biegefestigkeit b. 800°: 142, b. 900°: 109 kg/mm²; Spez. Wärme: 0,052; Wärmeleitung: 0,652 Watt/cm. grad.

Vergleich von Härte und Leistung an WC-Hartmetall, Stellit (S. 600) u. Schnelldrehstählen bei Rapatz[472]).

Über die metallographische Untersuchung von Hartmetallen (Schleifen und Ätzen) berichtet Schröter[390]). Hartmetallegierungen aus WC und Co mit weiteren Zusätzen sind beschrieben bei [425, 446, 447a, 448, 477, 480, 493]).

Co—W—Si

Eine Legierung dieser drei Elemente wird als Elektrodenmetall empfohlen (Chile Exploration Comp.[257])). Über siliziumhaltige Kobalt-Wolfram-Legierungen, welche auch Titan und Aluminium enthalten, vgl. Kemet Laboratories Comp. Inc.[338]). Solche Legierungen werden infolge ihrer Härte und Schneidfestigkeit als besonders geeignet zur Verfertigung von Werkzeugen empfohlen.

Co—W—Cu: Nach Rumschöttel[239]) seigert Wolfram aus diesem ternären System, ebenso wie auch aus dem quarternären System Kobalt-Wolfram-Kupfer-Zink kurz vor dem Erstarren der Schmelze vollständig aus.

Co—W—Al: Schirmeister[209]) hat die Wirkung geringer Wolframzusätze auf Kobalt-Aluminium-Legierungen mit einem Kobaltgehalt bis zu 30% untersucht. Wenig Wolfram bewirkt eine Verfeinerung des Gefüges und erhöht die Festigkeit von Co—Al-Legierungen mit 9—12% Co auf den 2—3fachen Wert des reinen Al. Mehr als 1,2% Wolfram verschlechtert die Legierung. Die wolframärmeren Co—Al-Legierungen sind gut bearbeitbar und polierfähig; ihre Dichte beträgt 2,8—2,9. Durch den Wolframzusatz wird die Luftbeständigkeit der Legierungen verbessert, ihre Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure scheint sich jedoch zu verschlechtern. Vgl. auch [338]).

Co—W—Cr: Über einige Eigenschaften dieser Legierungen vgl. S. 598, Fig. 165 und 166.

Eine Übersicht über die Umwandlungen und den Aufbau der Co—W—Cr-Legierungen (bis 50% W) hat Köster[488]) durch Gefügebeobachtungen und thermische Analyse gewonnen, allerdings ohne Rücksicht auf die verschiedenen Formen des Co. Hierbei wurden die früher mitgeteilten Zustandsdiagramme von Co—Cr (Fig. 159) und Co—W (Fig. 170) verwendet; nähere Angaben über Cr—W liegen nicht vor. Ternäre Verbindungen der 3 Elemente sind nicht aufgefunden worden; neben den ternären Mischkristallen treten in den festen Legierungen nur CoW und Co_2Cr_3 — wahrscheinlich auch als ternäre Mischkristalle — auf. Ein näheres Eingehen auf die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge ist nur an Hand mehrerer Abbildungen möglich und verbietet sich daher hier aus Raumgründen; es sei deswegen auf die Originalabhandlungen von Köster[488]) verwiesen. — Ein Teil der ternären Legierungen (von 20—50% W und bis 20% Cr) zeigen Ausscheidungshärtung (vgl. ds. Handb. IV, 3, 2 A 161); sie sollen daher als schmied- und härtbare Schneidewerkzeuge (mit stellitähnlichem Verhalten) Verwendung finden.

Co—W—Fe: Das Zustandsdiagramm dieses Systems ist von Küster, Tonn[481b]) aufgestellt worden; vgl. Eisenlegierungen.

Über die Verwendung von Kobalt-Wolframlegierungen, die auch andere Metalle wie Aluminium, Tantal u. dgl. enthalten, als Gleichrichterkathoden vgl. White und Jones[406]).

Literatur S. 610.

Über vergütbare Co—W-Legierungen mit Zusätzen von Be, Fe, Mn vgl. [477]) und S. 582.

Kobalt-Uran-Legierungen

wurden von Stavenhagen und Schuchard[131]) aluminothermisch hergestellt. Über Struktur und Zusammensetzung der Produkte, sowie die Bildung von Kobalt-Uran-Verbindungen ist nichts weiter bekannt geworden.

Über uranhaltige Kobalt-Silizium-Legierungen und ihre Verwendung als Elektrodenmetalle für besondere Zwecke vgl. [257]). Über Uran als Bestandteil von Stelliten siehe [311]). Über Uran- und Urankarbidhaltige harte Kobaltlegierungen siehe [466]).

Kobalt-Mangan-Legierungen

Hiege[231]) schmolz aluminothermisches Mangan und nickelfreies Kobalt in Porzellanröhren in indifferentem Gas zusammen. Die Abkühlungslinien ergaben die Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum bei 30% Kobalt. Folgende Anfangserstarrungspunkte wurden gefunden:

% Co =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t ° C =	1260	1208	1167	1162	1172	1200	1266	1343	1400	1437?	1525

Hierbei ist zu beachten, daß der Smp des Co etwa 50° höher angegeben ist als der jetzt geltende Wert.

Umwandlungen im festen Zustande. Sowohl die (magnetische) $\beta \rightleftarrows \gamma$ als auch die (polymorphe) $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlungstemperatur des Co wird durch Mn-Zusatz herabgesetzt. Nach Hiege[231]) sinkt jene um etwa 4,75° für 1% Mn bis 950° bei 40% Mn. Nach Köster und Schmidt[497]) ist diese Beeinflussung viel stärker und beträgt für 1% Mn etwa 30°. Die Herabsetzung der Temperatur der polymorphen Umwandlung ist geringer. Die schwach gekrümmte Umwandlungslinie $\beta \rightleftarrows \alpha$ erreicht Raumtemperatur bei 29—30% Mn. Die $\beta \rightleftarrows \alpha$-Umwandlung bleibt auffallenderweise bei langsamer Abkühlung aus, tritt aber beim Abschrecken ein[497]). Nach Hiege[231]) sind Legierungen mit weniger als 50% Co nicht ferromagnetisch, was zu den Ergebnissen Köster und Schmidts nicht im Widerspruch steht. Bei Raumtemperatur bestehen somit die Co—Mn-Legierungen bis etwa 25% Mn aus homogenen α—Co-Mischkristallen, zwischen 30 und 56% Mn aus homogenen γ—Co-Mischkristallen. Zwischen 56 und 87% haben Köster und Schmidt röntgenspektrographisch die Linien des β—Mn festgestellt, welche von Persson und Oehmann[431]) bei einer von 1100° abgeschreckten Legierung mit 11,5% Co, neben Linien eines kubisch-flächenzentrierten Gitters (γ—Co-Mischkristalle) ebenfalls beobachtet wurden.

Die Abhängigkeit der Gitterparameter der α—Co- und der γ—Co-Mischkristalle vom Mn-Gehalt sind von Köster und Schmidt[497]) gemessen worden. Die Kantenlänge der Co-reichen Legierungen nimmt weniger mit steigendem Mn-Gehalt zu, als die der Mn-reichen Legierungen. Der Schnittpunkt der beiden die Abhängigkeit veranschaulichenden Geraden liegt bei 30% Co, also dort, wo die γ—Co-Mischkristalle (bei Raumtemperatur) ferromagnetisch werden. Die paramagnetischen γ—Co-Mischkristalle haben daher ein kleineres Raumgitter als die ferromagnetischen β—Co-Mischkristalle.

Das *elektrochemische Verhalten* der Co—Mn-Legierungen ist von Tammann und Vaders[279]) untersucht worden. An Ketten Co/0,1 n-$MnCl_2$/$Co_{1-x}Mn_x$ fanden sie bei sofortiger Messung

x =	0,396	0,447	0,545	0,587	1,0	
EMK =	0,190	0,225	0,280	0,330	0,780	V.

Nach 48 Stunden waren die EMKK um $\sim$ 0,1 Volt geringer.

Literatur S. 610.

Die Zersetzungsspannungen von $MnCl_2$-Lösung an Co—Mn-Legierungen sind bis 50 Atomprozent Mn konstant (~ 0,8 V) und sinken dann auf 0; in $MnSO_4$-Lösung tritt Passivierung und Erhöhung der Zersetzungsspannung ein. Bei anodischer Polarisation der Co—Mn-Legierungen in $MnSO_4$-Lösung findet O_2-Entwicklung nur bis zu 50 Atomprozent Mn statt, in $Mn(NO_3)_2$-Lösungen tritt bei keiner Legierung O_2-Entwicklung ein. Diese Versuche zeigen, daß bei 50 Atomprozent Mn eine „Einwirkungsgrenze" besteht.

Die *Angreifbarkeit* der Co—Mn-Legierungen durch Säuren scheint mit Zunahme des Mn-Gehaltes zu wachsen; nach [279]) wird durch verdünnte HCl nur aus Legierungen mit mehr als 40% Mn Wasserstoff entwickelt. Nach Arrivaut[144]) lösen die verdünnten Mineralsäuren Legierungen mit über 60% Mn völlig auf. Über die Angreifbarkeit durch Säuren, Alkalien, sowie Luft und natürliche Wässer siehe Guertler, Liepus[312]).

Ternäre Legierungen

Kobalt-Mangan-Legierungen mit einem Gehalt von 0,5—10% Silizium sollen sich bei der Herstellung elektrischer Lampen und Gleichrichter verwenden lassen (Mandell[445])).

Über den Einfluß von Manganzusätzen auf Kobalt-Chrom-Legierungen vgl. Wever und Haschimoto[413]) und S. 598.

Über Kobalt-Mangan-Molybdän-Legierungen, die von Seewasser nicht angegriffen werden, siehe Guertler und Liepus[312]).

Über Mangan als Bestandteil stellitartiger Legierungen vgl. Schulz[298]) und Nilson[339]).

Für *Kobalt-Mangan-Eisen*-Legierungen ist das Zustandsdiagramm von Köster, Schmidt[497]) festgestellt worden; vgl. Eisenlegierungen.

Literatur zu „Verbindungen und Legierungen von Kobalt mit Metalloiden der 1. bis 6. Gruppe und Metallen".

1775.

1) Baumé, Erläuterte Experimentalchemie Tl. 2, Leipzig 1775, zit. n. Gmelin, Handb. d. anorg. Ch. „Kobalt" [A] 319.

1792.

1a) Pelletier, Ann. Chim. Phys. **1**, 101, 113, 121.

1803.

2) Hatchett, Phil. Trans. **40**, 1. u. 2. Heft; Gehlen. J. **4** (1805) 50.

1806.

3) Proust, J. Phys. Chim. Delaméthrie **63**, 438; Gehlen J. **3** (1807) 434.

1818.

5) Berzelius, Schw. J. **23**, 430.

1822.

7) Arfvedson, Abh. d. K. Ac. Stockholm **1822**, 427.

1824.

8) Arfvedson, Pogg. Ann. **1**, 49.

1826.

9) Berthier, Ann. Chim. Phys. [2] **33**, 180.
10) Setterberg, Pogg. Ann. **7**, 40.
10a) Berzelius, Lehrbuch d. Chem. II, 1, 331ff.

1829.

11) Lampadius, Erdmann J. techn. ökon. Ch. **5**, 390.

1832.

12) Rose, Pogg. Ann. **24**, 332.

1834.

13) Böttger, J. prakt. Chem. [1] **3**, 278.

1835.

14) Winkelblech, J. prakt. Chem. [1] **6**, 632.

1836.

15) Berthier, Ann. Chim. Phys. [2] **62**, 113.
16) Regnault, Ann. Chim. Phys. [2] **62**, 380.

1837.

17) Berthier, J. prakt. Chem. [1] **10**, 13.
18) Rose, Pogg. Ann. **42**, 540.
19) Böttger, J. prakt. Chem. [1] **12**, 351.
20) Rose, Pogg. Ann. **42**, 324.
21) Anthon, J. prakt. Chem. [1] **10**, 353.

1838.

22) Wackenroder, Arch. Pharm. Brandes [2] **16**, 132.

1839.

23) Damour, J. prakt. Chem. [1] **17**, 346.
24) Damour, Ann. Mines [3] **15**, 48.

1840.

25) Fellenberg, Pogg. Ann. **50**, 73.

1841.

26) Rammelsberg, Pogg. Ann. **58**, 236.

1842.

27) Schrötter, Jber. Berz. **21**, 88.
28) Haidlen, Fresenius, Lieb. Ann. **43**, 133.

1848.

30) Playfair, Joule, Mem. Pr. chem. Soc. **3**, 88.

1849.

31) Schrötter, Ber. Wien. Ak. **2**, 304.
31a) Ebelmen, Ann. Chim. Phys. [3] **25**, 92.

1850.

32) de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. [3] **30**, 14.

1851.

33) Durocher, C. r. **32**, 823.

1859.

34) Little, Lieb. Ann. **112**, 211.

1860.

35) Bernoulli, Pogg. Ann. **111**, 573.
36) Oesten bei Rose, Pogg. Ann. **110** (1859), 120.

1861.

37) Fremy, C. r. **52** 321.
38) Vorster, Die Einwirkung des Ammoniaks auf Oxyde des Kobalts und Nickels, Göttingen 1861; J.-Ber. **1861**, 310.
39) Schönbein, Pogg. Ann. **112**, 449.
40) Field, Chem. N. **3**, 66.

1863.

41) Thompson, Le Technologiste **1863**, 337; Chem. Zbl. **1863**, 956.

1864.

42) Winkler, J. prakt. Chem. [1] **91**, 204.
43) Gibbs, Z. anal. Chem. **3**, 387; Am. J. Sci (Sill.) [2] **37**, 346; Chem. News **10**, 229.

1866.

44) Rammelsberg, Pogg. Ann. **128**, 441.
45) Fleck, J. prakt. Chem. [1] **97**, 804.

1867.

46) Hiortdahl, C. r. **65**, 75.
47) Parkinson, J. chem. Soc. **20**, 124.

1868.

48) Wiedemann, Pogg. Ann. **135**, 224.

1869.

49) Reeb, J. Pharm. Chim. [4] **9**, 174.

1874.

50) Böttger, J. prakt. Chem. [2] **9**, 195.
51) Schrauf, Dana, Ber. Wien. Akad. **69**, 153.
52) Groth, Pogg. Ann. **152**, 49.
53) Schneider, J. prakt. Chem. [2] **10**, 55; Pogg. Ann. **151**, 437.

1875.

54) Troost, Hautefeuille, C. r. **80**, 708, 715.
54a) Troost, Hautefeuille, C. r. **80**, 788.

1876.

55) Guyard, Bl. Soc. chim. [2] **25**, 519.

1877.

56) Gard, Am. J. Sc. (Sill.) [3] **14**, 274.
57) Schumann, Pogg. Ann. **187**, 313.

1878.

58) Schweder, Berg-hüttenmänn. Ztg. **37**, 393.

1879.

59) Moissan, C. r. **88**, 180.
60) Moissan, Bl. Soc. chim. [2] **31**, 151.
61) Carnot, Bl. Soc. chim. [2] **32**, 162.
62) Thomsen, J. prakt. Chem. [2] **19**, 1.
62a) Delffs, Ber. D. chem. Ges. **12**, 2182.
63) Clermont, C. r. **88**, 972.
63a) Margottet, Diss. Paris 1879, zit. n. Tibbals[186]).

1881.

64) Gröger, Monatsh. Chem. **2**, 266.

1882.

65) Fletcher, Z. Kryst. **7**, 20.
66) Mailfert, C. r. **94**, 1186.

1885.

67) Guillemin, C. r. **101**, 433.

1886.

68) Kulisch, Lieb. Ann. **231**, 327.

1887.

69) Warren, Chem. N. **55**, 155.
70) Fabre, Ann. Chim. Phys. [6] **10**, 505.
71) Fabre, C. r. **105**, 277.
72) Baubigny, C. r. **105**, 751, 806; **106**, 132.
72a) Baumhauer, Z. Krist. **12**, 18.

1888.

73) Fabre, Ann. Chim. Phys. [6] **14**, 112.
74) Clarke, Constants of Nature, Part. I (2. Aufl.); zit. n. Landolt-Börnstein, Tabellen (5. Aufl.), I, 300.
75) Clarke, Constants of Nature Part. I (2. Aufl.) 60.
75a) Schürmann, Lieb. Ann. **249**, 326.
75b) Vollhardt, Z. Krist. **14**, 407.

1889.

76) Warren, Chem. N. **59**, 29.
77) Mond, Langer, D.R.P. 51572.
78) Saint-Edme, C. r. **109**, 305.

1890.

79) Weinschenck, Z. Krist. **17**, 488.

1891.

80) Neumann, Streintz, Monatsh. Chem. **12**, 658.
81) Fizeau, n. Liebisch, Phys. Krystallographie 1891, S. 92.
82) Schumann, Ann. Phys. [3] **43**, 101.
83) Terreil, Bl. Soc. chim. [3] **6**, 913.
84) Cammerer, Berg-hüttenmänn. Ztg. **50**, 295.
84a) de Koninck, Ledent, Z. angew. Chem. **4**, 202.

1892.

85) Hodgkinson, Trench, Chem. N. **66**, 223.

1893.

86) Rucktäschel, Diss. Rostock; siehe auch Hempel, Rucktäschel, Z. angew. Chem. **17** (1904), 296, 321.
86a) Sabatier, Senderens, Bl. Soc. chim. [3] **9**, 672; Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 413.

1894.

87) Michaud, Amer. Chem. J. **16**, 488.
88) Villiers, C. r. **119**, 1263; **120** (1895), 46; Bl. Soc. chim. [3] **13** (1895), 169.
89) Neumann, zit. n. Kremann, bei Guertler, Metallographie Bd. II/1, 3. Abschn., S. 183.

1895.

90) Winkler, Z. anorg. Chem. **8**, 291.
91) de Koninck, C. r. **120**, 736.
92) Schiff, Tarugi, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3437.

1896.

93) Hempel, Thiele, Z. anorg. Chem. **11**, 93.
94) Moissan, Moureu, C. r. **122**, 1240.
95) Vigouroux, C. r. **121**, 686.
96) Granger, C. r. **122**, 1484.
97) Granger, C. r. **123**, 176; Bl. Soc. chim. [3] **15**, 1088; Ann. Chim. Phys. [7] **14**, 5.
98) Chesneau, C. r. **123**, 1068.
99) Nagaoka, Wied. Ann. [3] **59**, 66.
100) Margot, Arch. Sc. phys. nat. [4] **1**, 34.
101) Moissan, C. r. **122**, 424; Ann. Chim. Phys. [7] **9**, 277.
102) Vigouroux, C. r. **123**, 115.

1897.

103) Vigouroux, Ann. Chim. Phys. [7] **12**, 153.
104) Rammelsberg, N. Jahrb. f. Mineralogie, 1897/II, 45.
105) Beijerinck, N. Jahrb. Min. Beil. Bd. **11**, 436.
106) Warren, Chem. N. **75**, 2.
106a) Mourlot, C. r. **124**, 768; Ann. Chim. Phys. [7] **17**, 510.
106b) Berthelot, Thermochimie, Paris 1897/II, S. 299.

1898.

107) Stanek, Z. anorg. Chem. **17**, 117.
108) E. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. **20**, 292.

1899.

109) Richards, Baxter, Z. anorg. Chem. **21**, 250; **22**, 221; Proc. Amer. Acad. **34**, 351.
110) Baxter, J. Amer. chem. Soc. **21**, 351.
111) Pouget, C. r. **129**, 103.
112) Tarugi, Gazz. chim. It. **29**/I, 509.
113) Eidmann, J. prakt. Chem. [2] **59**, 14.

1900.

114) Matignon, Mont. scient. [4] **14**, I, 353.
115) Maronneau, C. r. **130**, 656.
116) Fonçès-Diacon, C. r. **131**, 704.
117) Sargent, J. Amer. Soc. **22**, 783.
118) Faktor, Z. anal. Chem. **39**, 345.

1901.

119) Lebeau, C. r. **132**, 556.
120) Lebeau, Bl. Soc. chim. [3] **25**, 538.
121) Reichhardt, Ann. Phys. [4] **6**, 832.
122) Pruszkowki, D.R.P. 132794; Chem. Zbl. **1902**, II, 412.
123) Brunck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2733.
124) Beilby, Henderson, J. chem. Soc. **79**, 1245.
125) Norton, Z. anorg. Chem. **28**, 224.
126) Herz, Z. anorg. Chem. **27**, 390.

1902.

127) Ditte, Introduction à l'Etude des metaux, Paris 1902.
128) Lebeau, C. r. **135**, 475; Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 271.
129) Guillet, Génie civil **41**, 139, 156, 169, 188.
130) Guillet, Bl. Soc. d'Enc. **1902**/II, 263.
131) Stavenhagen, Schuchard, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 909.

1903.

132) Glaser, Z. anorg. Chem. **36**, 20.
133) Sabatier, Senderens, Bl. Soc. chim. [3] **29**, 294.
134) Schenck, Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1231, 3663.
135) Kettembeil, Diss. Univ. Göttingen 1903; Z. anorg. Chem. **38**, 213 (1904).

1904.

136) Hempel, Rucktäschel, Z. angew. Chem. **17**, 296, 321; siehe auch Rucktäschel[86]).
137) Siemens, Z. anorg. Chem. **41**, 256.
138) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 295.
139) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 433.

1905.

140) Copaux, C. r. **140**, 658; Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 508.
141) Zimmermann, Stahl, Eisen **25**, 758.
142) Vigouroux, C. r. **141**, 951.
143) Kieser, Diss. Univ. Würzburg 1905.
144) Arrivaut, Procès verb. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux **1905/06**, 109.
145) Matignon, Tranoy, C. r. **141**, 190.
146) Bruni, Padoa, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **14/II**, 525.

1906.

147) Vigouroux, C. r. **142**, 635.
148) Muller, Baraduc, D.R.P. 210216; Chem. Zbl. **1909**, II, 158.
149. Podkopajew, J. Russ. phys. chem. Ges. **38**, 463.
150) Guertler, Z. anorg. Chem. **51**, 397.
151) H. Biltz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3370.
152) Rhode, Ann. Phys. [4] **19**, 955.

1907.

153) Sieverts, Z. physik. Chem. **60**, 129.
154) Binet du Jassonneix, C. r. **145**, 240; Ann. Chim. Phys. [8] **17** (1909) 156.
155) Ducelliez, Procès verb. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux **1907/08**, 175.
156) Houdard, C. r. **144**, 1114.
157) Konstantinow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 771; Chem. Zbl. **1908**, I, 111.
158) Petrenko, Z. anorg. Chem. **53**, 212.
159) Ducelliez, C. r. **144**, 1432.
160) Ducelliez, C. r. **145**, 431.
161) Ducelliez, C. r. **145**, 502.
162) Puschin, J. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 869.
163) Haynes, Amer. P. 873745; J. ind. engin. Chem. **2** (1910) 397.
164) Weigel, Z. physik. Chem. **58**, 293.

1908.

165) Mond, Hirtz, Cowap, Chem. N. **98**, 165.
166) Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59**, 293.
167) Baraduc-Muller, Soc. Ing. Civ. France, Proc. verb. **1908**, 245.
168) Friedrich, Met. **5**, 150.
169) Ducelliez, C. r. **147**, 424; Procès verb. Soc. Sci. phys. nat. Bordeaux **1907/08**, 57.
170) Ducelliez, Procès verb. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux **1908/09**, 131.
171) Ducelliez, C. r. **147**, 1048.
172) Friedrich, Met. **5**, 212.
173) Biltz, Z. anorg. Chem. **59**, 273.
174) J. und L. Bellucci, Atti Acc. Linc. Rend. [5] **17/I**, 18; Gazz. chim. It. **38**/I, 635.
175) Sahmen, Z. anorg. Chem. **57**, 1.
176) Gwyer, Z. anorg. Chem. **57**, 113.
177) Žemczužny, Belynsky, Z. anorg. Chem. **59**, 364.
178) Žemczužny, Belynsky, J. Russ. phys.-chem. Ges. **41** (1909), 856.
179) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **3**, 621.
180) Haynes, Fr. P. 389424.
181) Übelhör, Diss. T. H. München 1908.
182) Tammann, Z. physik. Chem. **65**, 73.

1909.

183) Baraduc-Muller, J. Soc. chem. Ind. **28**, 94.
184) Žemczužny, Schepelew, J. Russ. chem. Ges. **41**, 862; Z. anorg. Chem. **64**, 245.
185) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **5**, 61; Procès verb. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux **1908/1909**, 21.
186) Tibbals, J. Amer. Soc. **31**, 902.

187) Tammann, D. R. P. 270750; Chem. Zbl. **1914**, 1, 930.
188) Thiel, Ohl, Z. anorg. Chem. **61**, 396.
189) Friedrich, Met. **6**, 169.

1910.

190) Mond, Hirtz, Cowap, J. chem. Soc. **97**, 798; Z. anorg. Chem. **68**, 207.
191) Baraduc-Muller, Rév. Mét. Mem. **7**, 657.
192) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **7**, 199; Mém. Soc. Sci. phys. nat. Bordeaux [6] **5** (1910/1914) 268.
193) Schimpff, Z. physik. Chem. **71**, 257.
194) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **7**, 156.
195) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **7**, 506.
196) Wahl, Z. anorg. Chem. **66**, 60.
197) Ducelliez, Mém. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux [6] **5** (1910/14) 306.
198) Ducelliez, Procès verb. Soc. sci. phys. nat. Bordeaux **1909/10**, 102.
199) Ducelliez, C. r. **150**, 98.
200) Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1003.
201) Haynes, J. ind. eng. Chem. **2**, 397.
202) Sargent, J. Amer. Soc. **22**, 783.
203) Sieverts, Z. Elektroch. **16**, 707.
203a) Sieverts, Krumbhaar, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 893.
204) Bruner, Zawadski, Z. anorg. Chem. **65**, 147; **67**, 454.
205) Mac Larty, Amer. P. 987156.

1911.

206) de Schulten, C. r. **152**, 1107.
207) Lossew, J. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 375; Tab. Ann. **1911**, 63.
208) Ducelliez, Bl. Soc. chim. [4] **9**, 1017.
209) Schirmeister, Met. **8**, 650.
210) Haynes, Chem. N. **103**, 202.
210a) Maxted, Diss. Berlin 1911; zit. n. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. Syst. Nr. 58, S. [A] 250.
210b) Stiefler, Phys. Rev. **33**, 268.
210c) Kurtenacker, Z. anal. Chem. **50**, 548.

1912.

211) Boecker, Met. **9**, 296.
212) Friedrich, Met. Erz. **10**, 97.
213) Friedrich, Met. Erz. **10**, 659.
214) Kellermann, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen, Bd. 27 der Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. Halle a. S. 1912.
215) Barth, Met. **9**, 261.
216) Barth, Diss T. H. Aachen 1912.
217) Kalmus, Report Mines Branch, Dep. of Mines (Canada) **1912**, 94; zit. n. Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. Syst. Nr. 58, S. [A] 199.
218) Guertler, Metallographie Bd. I/2, 673ff.
219) Guertler, Metallographie Bd. 1/1, 833ff.
220) Guertler, Metallographie Bd. 1/1, 755ff.
221) Guertler, Metallographie Bd. 1/1, 415.
222) Guertler, Metallographie Bd. 1/1, 801.
223) Guertler, Metallographie, Bd. 1/1, 580.
224) Guertler, Metallographie, Bd. 1/1, 650.
225) Guertler, Metallographie Bd. 1/1, 359.
225a) Guertler, Metallographie Bd. 1/2, 798.
226) Haynes, Chem. met. Engin. **10**, 805.
227) Haynes, VIIIth Int. Congress appl. Chem. **1912**/11, 121.
227a) Binet du Jassonnaix, VIII. Int. Congr. appl. Chem. **1912**/11, 169.

1913.

228) Ruff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3139.
229) Haynes, J. ind. eng. Chem. **5**, 189.
230) Raydt, Tammann, Z. anorg. Chem. **83**, 246.
231) Hiege, Z. anorg. Chem. **83**, 253.
232) Palmer, Bastin, Chem. Ztg. **37**, 1098.
233) Joly, Phil. Mag. [6] **25**, 856.
233a) Haynes, A. P. 1057423 u. 1057828.

1914.

234) Ruff, Keilig, Z. anorg. Chem. **88**, 410.
235) Waehlert, Öst. Z. Berg-Hüttenw. **62**, 341, 357, 374, 392, 406.
236) Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 81.
237) Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Leipzig 1914, S. 300.
238) Thiel, Gessner, Z. anorg. Chem. **86**, 1.

1915.

239) Rumschöttel, Met. Erz. **12**, 45.
240) Egeberg, Diss. T. H. Aachen 1915; „Studien über Kobaltlegierungen".
241) Schirmeister, Stahl, Eisen **35**, 649, 873, 996.
242) Kremer, Diss. T. H. Aachen 1915: „Beiträge zur Kenntnis des Wolframs".
242a) Beutell, Lorenz, Zbl. Min. **1915**, 359.
242b) Hulburt, Astrophys. J. **42** (1915) 203.

1916.

243) Beutell, Lorenz, Zbl. Min. Geol. **1916**, 10.
243a) Beutell, Z. Min. Geol. **1916**, 180, 433.
244) Ludwik, Z. anorg. Chem. **94**, 161.
245) Stein, Diss. T. H. Aachen 1916: „Beiträge zum Studium schwefelsäurebeständiger Legierungen".
246) Haynes, Chem. N. **113**, 162.

1917.

247) v. Zeerleder, Met. Erz. **14**, 325.
248) Cooper Comp. Cleveland, D.R.P. 344172; Chem. Zbl. **1922**, II, 199.
249) Haynes, J. ind. eng. Chem. **9**, 974.

1918.

250) Hodgkinson, J. Soc. chem. Ind. Tr. 37, 86.
251) Haynes, J. ind. eng. Chem. **9**, 974; Chem. met. Eng. **18**, 541.
252) Guillet, Godfroid, Rev. Met. **15**, 339.
252a) Coblentz u. Mitarb., Bull. Bur. Stand. **14** (1918/19) 306 (m. Emerson); — Sc. Pap. Bur. Stand. **15** (1919) 215 (Nr. 342 m. Kahler); — Sc. Pap. Bur. Stand. **16** (1920) 249 (Nr. 379); — Bur. Stand. Journ. Res. **2** (1929) 343.

1919.

253) Sanfourche, Rév. Mét. **16**, 239.
254) Vournasos, C. r. **168**, 889.
255) Parravano, Agostini, Gazz. chim. It. **49**/1, 112.
256) Papencordt, Met. Erz. **16**, 6.
256a) Corson, Amer. P. 1723022.

1920.

257) Chile Exploration Comp. D.R.P. 359925; Chem. Zbl. **1923**, II, 82.
258) Guillet, Rév. Mét. **17**, 494.
259) Paraskovich, D.R.P. 392096.
260) Pfeffer, Pierce, Amer. P. 1465173; Chem. Zbl. **1924**, I, 376.
260a) Marino, E. P. 173268 und D.R.P. 368610 (1921); Chem. Zbl. **1922**, II, 697.

1921.

261) Jenge, Z. anorg. Chem. **118**, 105.
262) Lamb, Simmons, J. Amer. Soc. **43**, 2188.
263) Rinne, Mehling, Abh. sächs. Ak. Wiss. **38**, IV.
264) Taylor, Burns, J. Amer. Soc. **43**, 1273.
265) Scheuer, Diss. T. H. Hannover 1921.
266) Richardson, Amer. P. 1557879; Chem. Zbl. **1926**, I, 1036.
267) Strohmeier, Diss. T. H. München 1921.
268) Feigl, Z. anorg. Chem. **119**, 305.
269) Souder, Hidnert, Phys. Rev. [2] **17**, 372; Sci. Pap. Bur. Stand. (1922) Nr. 426.
270) Kremann bei Guertler, Metallographie, II/1, 162.
271) Kremann bei Guertler, Metallographie II/1, 157.
272) Kremann bei Guertler, Metallographie II/1, 124.
273) Kremann bei Guertler, Metallographie II/1, 155.
273a) Vogel, Z. anorg. Chem. **117**, 271.

1922.

274) Mond, Wallis, J. chem. Soc. **121**, 32.
275) Tammann, Z. anorg. Chem. **124**, 25.
276) Comp. des Produits chimiques et el. metallurgiques A. Frieges et Camargue, F. P. 559246; Chem. Zbl. **1924**, 1, 707.
277) Kreitz, Met. Erz. **19**, 137.
278) Tammann, Köster, Z. anorg. Chem. **123**, 196.
279) Tammann, Vaders, Z. anorg. Chem. **121**, 193.
279a) Tammann, Schönert, Z. anorg. Chem. **122**, 27.
279b) Abbot, Fowle, Aldrich, Ann. Astrophys. Obs. Smithon. Inst. Wash. 4 (1922) 86; L.-B. Tab. Erg.-Bd. II, 715.

1923.

280) Tammann, Dahl, Z. anorg. Chem. **126**, 104.
281) Brukl, Z. anorg. Chem. **131**, 236.
282) Guertler, Schack, Met. Erz **20**, 361.
283) R. und N. Gross, N. Jb. Min. Beil. Bd. **48**, 113.
284) Kremann, Angelberger, Bakalarz, Röhrich, Stöger, Z. anorg. Chem. **127**, 316.
285) Peirce, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **68**, 779.
286) Losana, Gazz. chim. It. **53**, 539.
287) Erban, Paraskovich, Öst. P. 95616; Chem. Zbl. **1924**, 1, 2818.
288) Guillet, Rev. Met. **20**, 257.
289) Durand, C. r. **177**, 693.
290) Aulenkamp, Z. Phys. **18**, 70.
290a) Patent Treuhandges. f. el. Glühlampen, D.R.P. 420689, 434527 (1925); Chem. Zbl. **1926**, I, 1037, 2750; Gen. El. Comp. Am. P. 1549615; Chem. Zbl. **1926**, I, 223. Erfinder: Schröter.

1924.

291) Bergstrom, J. Amer. Soc. **46**, 2631.
292) Mayer, Bratke, Z. anorg. Chem. **135**, 289.
293) Saslavsky, Z. Kryst. **59**, 204.
294) Jitsuka, Mem. Sci. Kyoto Univ. A. **12** (1929) 179.
295) Dreibholz, Z. physik. Chem. **108**, 1.
296) Biltz, Holverscheit, Z. anorg. Chem. **134**, 25.
297) Tammann, Koch, Z. anorg. Chem. **133**, 179.
298) Schulz, Z. Metallk. **16**, 337, 382.
299) Drury, Trans. Amer. elektroch. Soc. **43**, 341.
300) Drescher, Z. Metallk. **16**, 382.
301) Alexejew, Ssabinina, J. Russ. phys. Ges. **56**, 560.
302) Franklin, J. Amer. Soc. **46**, 2137.
303) Moser, Behr, Z. anorg. Chem. **134**, 49.
304) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 247584; Chem. Zbl. **1926**, II, 2255.
305) Oertel, Pakulla, Stahl, Eisen **44**, 1717.
305a) Brukl, Monatsh. **45** (1924) 477.
305b) Doeblin, D.R.P. 387398 (1921) u. 389189 (1921); Chem. Zbl. **1924**, I, 961 u. 2540.

1925.

306) Moles, Ann. soc. espan. Fis. Quim. **23**, 524; Chem. Zbl. **1926**, I, 2527.
307) Soc. D'Etudes Minieres et Industrielles, Engl. P. 245762; D.R.P. 493931; Chem. Zbl. **1926**, II, 633.
308) Moser, Atynski, Monatsh. Chem. **45**, 235.
308a) Losee, J. Soc. chem. Ind. **44**, T 351.
309) Russell, Nature **115**, 455.
310) Russell, Evans, J. chem. Soc. **127**, 2221.
311) Haynes Stellite Comp., Am. P. 1675798; Chem. Zbl. **1928**, II, 1149.
312) Guertler, Liepus, Z. Metallk. **17**, 310.
313) O. Schmidt, Z. physik. Chem. **118**, 193.
314) Jellinek, Zakowski, Z. anorg. Chem. **142**, 1.
315) Ruff, Hirsch, Z. anorg. Chem. **146**, 388.
316) Alsen, Geol. Fören. Förh. Stockholm **47**, 19.
317) Trey, Physik. Z. **26**, 849.
317a) Smith, Ohio State Univ., Eng. Exper. Bull. **2** Nr. 7; Int. Crit. Tabl. V, 224.
317b) Rapatz, Edelstähle (Berlin, J. Springer 1925).

1926.

318) Weichselfelder, Thiede, Lieb. Ann. **447**, 64.
319) F. Fischer, Tropsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 830.
320) I. G. Farbenind. A.G. (Erfinder: Müller u. Keunecke) D.R.P. 505211; Chem. Zbl. **1930**, II, 2296; Zus. zu D.R.P. 448036; Chem. Zbl. **1927**, II, 1881; s. Nr. 352.
321) I. G. Farbenindustrie A.G., Fr. P. 619290; Chem. Zbl. **1927**, II, 634.
322) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 760ff.
323) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 711ff.
324) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 457, 650, 784.
325) Menzer, Z. Kryst. **64**, 506; Zbl. Min. **1926**, 367.
326) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 645ff.
327) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 643, 940.
328) Kalb, Mayer, Cbl. Min. A. **1926**, 28.
329) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 682ff.
330) Doelter, Mineralch. Bd. IV/1, S. 805ff.
331) Lenher, Kao, J. Amer. Soc. **48**, 1550.
332) V. Goldschmidt, Skr. Norske Vidensk. Ak. Oslo, math.-nat. Kl. Nr. 8; Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1263.
333) Doeblin, D.R.P. 407017, Zus. zu D.R.P. 387398; Chem Zbl. **1925**, I, 1128.
334) Feszczenko-Czopiwski, Coll. pag. fr. Przegladu techn. 1926/27.
334a) Blanchard, Gilliland, J. Amer. chem. Soc. **48**, 872.
335) Müller, Thois, Z. anorg. Chem. **157**, 363.
336) Russell, Evans, Rowell, J. chem. Soc. **129**, 1872.
337) Daniel, Ind. eng. Chem. **18**, 686.
338) Kemet Laboratories Comp. Inc., A. P. 1610262; Chem. Zbl. **1927**, I, 1635.
339) Nilson, E. P. 260232; Chem. Zbl. **1927**, I, 1064.
340) Alleghany Steel Comp. (Schulte), Am. P. 1717468; Chem. Zbl. **1929**, II, 1586.
341) Rohn, Z. Metallk. **18**, 387; Chem. met. Eng. **34**, 417.
342) Nikitin, Z. anorg. Chem. **154**, 130; J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1081.
343) Remy, Z. anorg. Chem. **157**, 329.
344) Nikitin, Scharkow, J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1095.
345) Milbauer, Tuček, Chem. Ztg. **50**, 323.
346) Manchot, Gall, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 445; **61** (1928) 2393.
347) Schulz, Jenge, Bauernfeld, Z. Metallk. **18**, 157, 377.
347a) Barker, Proc. phys. Soc. **29**, 1; Int. Crit. Tabl. VI, 436.

1927.

348) F. Fischer, Bahr, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle **8** (1924—27) 255.
349) Schenck, Krägeloh, Eisenstecken, Z. anorg. Chem. **164**, 313.
350) I. G. Farbenind. A.G. (Erfinder: C. Müller, Schlecht u. Keunecke), D.R.P. 483603; Chem. Zbl. **1929**, II, 3182.
351) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 301099; Chem. Zbl. **1929**, I, 1598.
352) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 307112; Chem. Zbl. **1929**, II, 2359.
353) I. G. Farbenind. A.G., Can. P. 278950; Chem. Zbl. **1929**, II, 2359.
354) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 270705; Chem. Zbl. **1927**, II, 1919.
355) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 296558; Chem. Zbl. **1929**, I, 438; Can. P. 294151; Chem. Zbl. **1932**, II, 3298.
356) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 298714; Zus. zu engl. P. 250132 (1925); Chem. Zbl. **1929**, I, 784.
357) Bad. Anilin- und Sodafabrik, Fr. P. 33951, Zus. zu Fr. P. 607134 (1925); Chem. Zbl. **1929**, II, 2259.
358) de Jong, Willems, Physica **7**, 74.
359) Oftedal, Z. physik. Chem. **128**, 135.
360) Menzer, Fortschr. Min. **11**, 315.
361) de Jong, Willems, Z. anorg. Chem. **161**, 311.
362) de Jong, Hoog, Z. Kryst. **66**, 168.
362a) Deiss, Metall, Erz **24**, 537.
363) Holgersson, K. Fysiogr. Sallsk. Handl. N. F. **38**/9, 1—112; Lund's Univ. Årsskr. N. F. Avd. 2, **23**, 9.
364) de Jong, Willems, Z. anorg. Chem. **160**, 185.
365) Feszczenko-Czopiwski, J. Inst. Met. **38**, 460.
366) Siemens u. Halske, A.G., D.R.P. 475009; Chem. Zbl. **1929**, I, 2920.
367) Siemens u. Halske, A.G., D.R.P. 475083; Chem. Zbl. **1929**, I, 2920.
368) Siemens u. Halske, A.G., D.R.P. 488963; Chem. Zbl. **1930**, I, 1534.
369) Glasstone, J. chem. Soc. **131**, 641.

370) Tammann, Kollmann, Z. anorg. Chem. **160**, 242.
371) Geisz, van Liempt, Z. Metallk. **19**, 113.
372) Skaupy, Z. Elektroch. **33**, 487.
373) Standard Oil Comp. Calif. Amer. P. 1779061; Chem. Zbl. **1931**, I, 1865.
374) Walter, Amer. P. 1803882; Chem. Zbl. **1931**, II, 765.
375) Komarowsky, Z. anal. Chem. **72**, 293.

1928.

376) Hoffmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1180.
377) I. G. Farbenind. A.G., D.R.P. 515464; Chem. Zbl. **1931**, I, 1655 (s. Nr. 410).
378) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 301778; Chem. Zbl. **1929**, I, 1598.
379) I. G. Farbenind. A.G., Fr. P. 650839; Chem. Zbl. **1929**, I, 2345.
380) Fohlen, Fr. P. 680585; Chem. Zbl. **1930**, II, 2210.
381) Bergstrom, J. phys. Chem. **32**, 433.
382) Frankenburger, Andrussow, Dürr, Z. Elektroch. **34**, 632.
382a) Oftedal, Z. Krist. **66**, 517.
383) Orcel, Bl. Soc. Min. **51**, 197.
384) de Jong, Willems, Z. anorg. Chem. **170**, 241.
385) Masing, Dahl, Z. Metallk. **20**, 19.
386) Vegard, Dale, Z. Kryst. **67**, 148.
387) Takei, Kinzoku no Kenkyu **5**, 364; zit. n. Gmelin, Handb. anorg. Chem. Syst. Nr. 58, S. [A] 200.
388) Drebes, Iron Age **122**, 392.
389) General Electric Comp., Amer. P. 1794300; Chem. Zbl. **1931**, I, 2802.
390) Schröter, Z. Metallk. **20**, 31; Wiss. Veröff. Osramkonz. **1**, 330.
391) Weissenberg, Metallwirtschaft **7**, 1031.
392) Thon, Schmelzschweißung **7**, 216.
393) Comp. Franc. Thompson Houston, Fr. P. 654210; Chem. Zbl. **1929**, II, 217.
394) Comp. Franc. Thompson Houston, Engl. P. 288521; Chem. Zbl. **1928**, II, 1263.
395) I. G. Farbenind. A.G., Engl. P. 298714; Chem. Zbl. **1929**, I, 784.
396) I. G. Farbenind. A.G., Belg. P. 354027; Chem. Zbl. **1931**, II, 2769.
397) Bell Teleph. Manuf. Comp., Belg. P. 353710; Chem. Zbl. **1931**, II, 2766.
398) I. G. Farbenind. A.G., D.R.P. 525924; Chem. Zbl. **1931**, II, 1897.
399) Stelling, Z. Elektroch. **34**, 520.
400) Kimura, Takewaki, Sci. Pap. Inst. Tokyo **9** (1928/29) 59.
401) Veil, C. r. **186**, 80.
402) Fischbeck, Einecke, Z. anorg. Chem. **175**, 341.
403) Juchnowski, Ukrain. chem. J. **3**, Techn. Teil, 65; Chem. Zbl. **1929**, I, 3162.
404) I. G. Farbenind. A.G., Austr. P. 17448 (1928); Chem. Zbl. **1930**, I, 2667.
405) Schmitz-Dumont, Metallwirtschaft **7**, 831.
406) White, Jones, Engl. P. 309622; Chem. Zbl. **1929**, II, 2090.

1929.

407) Hägg, Z. physik. Chem. B. **6**, 221.
407a) Hägg, Z. phys. Chem. B **4**, 346; Nov. Acta Reg. Soc. Sci. Upsalens. IV/7, Nr. 1.
408) Schenck, Klas, Z. anorg. Chem. **178**, 146.
409) Mond, Chim. Ind. **21**, 871, 937.
410) I. G. Farbenind. A.G., Fr. P. 679542; Chem. Zbl. **1930**, II, 113.
411) Kussmann, Scharnow, Z. Phys. **54**, 1.
412) Morlet, Rév. Mét. **26**, 464, 593.
413) Wever, Haschimoto, Mitt. K. W. I. Eis.Forschg. **11**, 293.
414) Russell, J. chem. Soc. **136**, 2398.
415) Anonym, Metall **1929**, 136; Chem. Zbl. **1929**, II, 2253.
416) Gregg, Küttner, Techn. Publ. Amer. Inst. min. met. Engin. No. 184, zit. n. Gmelin, Handb. anorg. Chem. Syst. Nr. 58 [A] 202.
417) Skaupy, Umschau **33**, 6.
418) Schenck, Wesselkock, Z. anorg. Chem. **184**, 39.
419) Löbbecke, Mitt. Forsch.Inst. Ver. Stahlw. A.G. Dortmund **1**, 65.
420) Gleason, Proc. Nat. Ac. Washington **15**, 551.
421) Krupp A.G., Engl. P. 310885; Chem. Zbl. **1930**, I, 2160.
422) General Electric Comp., Amer. P. 1803189; Chem. Zbl. **1931**, II, 765.
423) I. G. Farbenind. (Erf.: Ambros u. Reindel) D.R.P. 523033; Chem. Zbl. **1931**, I, 3607.
424) Bell Telephone Lab. Inc., Amer. P. 1787606; Chem. Zbl. **1931**, I, 1955.
425) General Electric Comp., Amer. P. 1822720; Chem. Zbl. **1931**, II, 3040.

426) Sieverts, Z. Metallk. **21**, 37.
427) Andrieux, Fr. P. 37559, Zus. zu Fr. P. 836345 (1926) und Fr. P. 34495 (1927); Chem. Zbl. **1931**, I, 1655.
428) Schenck, Raub, Z. anorg. Chem. **178**, 225.
429) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **470**, 225.
430) Manchot, Lieb. Ann. **470**, 261.
431) Persson, Oehmann, Nature **124**, 333.

1930.

432) Bahr, Jessen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 2226.
433) Hieber, Ries, Bader, Z. anorg. Chem. **190**, 215.
434) Tammann, Rohmann, Z. anorg. Chem. **190**, 227.
435) Tammann, Oelsen, Z. anorg. Chem. **186**, 257.
436) Corson, Rév. Mét. **27**, 83, 133, 194, 265.
437) C. S. Smith, Mining and Met. **11**, 213.
438) Westgren, Ekman, Ark. Min. Chem. **10**, Nr. 11.
439) Wever, Lange, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. **12**, 353.
440) Hoyt, Trans. Amer. Inst. min. met. Eng. Inst. Met. Div. **1930**, 1.
441) Wyman, Kelley, Techn. Publ. Amer. Inst. min. met. Eng. No. 354.
442) Brit. Thomson Houston, Ltd., Engl. P. 346632; Chem. Zbl. **1931**, II, 765.
443) Drury, Can. min. met. Bl. **23**, 930.
444) Malowan, Giess. Ztg. **27**, 219.
445) Mandell, Fr. P. 708616; Chem. Zbl. **1931**, II, 3647.
446) Krupp A.G., Engl. P. 354112; Chem. Zbl. **1931**, II, 3260.
447) Ver. Stahlwerke A.G., Düsseldorf, Engl. P. 355782; Chem. Zbl. **1931**, II, 3260.
447a) Brit. Thomson-Houston Ltd., Engl. P. 359427; Chem. Zbl. **1932**, I, 737.
448) Comp. Franc. Thompson Houston, Fr. P. 38878, Zus. zu Fr. P. 654210 (1928); Chem. Zbl. **1931**, II, 3260; Fr. P. 38897, Zus. zu Fr. P. 654210 (1928); Chem. Zbl. **1931**, II, 3260.
448a) R. L. Mond, J. Soc. chem. Ind. **49** Tr. 271, 283, 287.
449) Steger, Metall (1930) 181.
450) Haring, Leatherman, J. Amer. Soc. **52**, 5135.
451) Lundquist, Z. Phys. **60**, 642.
451a) Agte, Metallwirtsch. **9**, 401.

1931.

452) Scholder, Haken, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2870.
453) Paal, Friderici, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1766, 2561.
454) Scholder, Heckel, Z. anorg. Chem. **198**, 329.
455) Natta, Passerini, Atti. Acc. Linc. Rend. [6] **14**, 38.
456) Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. Syst. Nr. 58, S. [A] 39.
457) Ver. Stahlwerke A.G., Düsseldorf, Engl. P. 356089, D. Prior. 1930.
458) Ingersoll, J. Amer. Soc. **53**, 2008.
459) Honda, Matuyama, Isobe, Sci. Pap. Inst. Tokyo, Res. Nr. 275, 276.
460) Honda, Matuyama, Isobe, Bl. Inst. phys. chem. Res. (Abstr.) Tokyo **9**, 88; Sci. Rep. Tôkohu Imp. Univ. **20**, 494.
461) Roberti, Mem. R. Ac. It. Cl. Fis. **1**, Chim. Nr. 2.
461a) Roberti, Mem. Acc. Linc. **2**, Chem. Nr. 5, 5; Ann. Chim. appl. **21**, 217; Atti. Acc. Linc. (Rend.) (**6**) **13**, 527.
462) Mickwitz, Z. anorg. Ch. **196**, 113.
463) Claus, Metallbörse **20**, 2386 und vorangeh. Abhandlgg.
464) Ekman, Z. physik. Chem. B **12**, 57.
465) Mittasch, Keunecke, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband, 574.
466) Wyman, Kelley, Trans. Inst. min. met. Engin., Met. Div. **1931**, 208.
467) Reiff, Z. anorg. Chem. **202**, 375.
467a) Roth, Havekoss, Z. anorg. Chem. **195**, 239.
467b) Kelley, Gen. Electr. Co., Res. Lab. No. 595; zit. n. Becker[489]).

1932.

468) Hieber, Mühlbauer, Ehmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1090.
469) Caglioti, Roberti, Gazz. chim. It. **62**, 19.
470) Justh, Korrosion und Metallschutz, 8, 120.
471) Fehse, Schröter, Wiss. Veröff. Osramkonz. **2**, 207; Osramnachr. **12** (1930) 19; Werkstattechnik 24 (1930) 237.
472) Rapatz, Z. Ver. D. Ing. **75**, 965.

473) Masaki, Bull. chem. Soc. Japan 7, 158; Chem. Zbl. **1932**, II, 1273.
474) Klüger, Jugoslav. P. 7811; Chem. Zbl. **1932**, II, 1507.
475) Can. Westinghouse Co. Ltd. Can. P. 284559, 284560; Chem. Zbl. **1932**, I, 429.
476) Metallges. A.G., D.R.P. 539294; Chem. Zbl. **1932**, I, 447.
477) Vereinigte Stahlwerke A.G., Franz. P. 713358; Chem. Zbl. **1932**, I, 577.
478) Agte, Becker, v. Göler, Metallwirtsch. **11**, 447.
479) Irvin, Russell, Journ. Chem. Soc. **1932**, 891.
480) Walter, Am. P. 1864567; Chem. Zbl. **1933**, I, 1010.
481) Köster, Tonn, Z. Metallkde **24**, 296.
481a) Kelley, Journ. Am. Soc. Steel. Treat. **19**, 233.
481b) Köster, Tonn, Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 431.

1933.

482) Hieber, Anderson, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 132.
483) Britzke, Kapustinsky, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 71.
484) Adelsköld, Sundelin, Westgren, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 401.
485) Bjurström, Ark. Kem. Min. Geol. Ser. A. **11**, Nr. 5; Chem. Zbl. **1933**, I, 3680.
486) Hessenbruch: „Die Heraeus-Vakuumschmelze 1923—1933, Hanau/Main **1933**, S. 221.
487) Klemm, Schüth, Z. anorg. Chem. **210**, 33.
488) Köster, Z. Metallk. **25**, 22.
489) Becker, Physik. Zschr. **34**, 185.
490) Int. Gen. Electric. Comp. und Allg. Elektrizitäts A.G., Engl. P. 385652; Chem. Zbl. **1933**, I, 3127.
491) Kenkyusho, F. P. 738906; Chem. Zbl. **1933**, I, 3361.
492) Tokyo Denki K. K. Kawasaki, Jap. P. 99966; Chem. Zbl. **1933**, II, 128.
493) Comp. Franc. Thomson-Houston, Franz. P. 741646; Chem. Zbl. **1933**, II, 778.
494) Brit. Thomson-Houston Co. Ltd., E. P. 391933; Chem. Zbl. **1933**, II, 778.
495) de Golyer, Am. P. 1913373; Chem. Zbl. **1933**, II, 1753.
496) de Bats, Fr. P. 747436; Chem. Zbl. **1933**, II, 2188.
497) Köster, W. Schmidt, Arch. Eisenhüttenw. **7**, 121.
498) Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treat **21**, 385.

Kolloidchemie des Kobalts und seiner Verbindungen

I. Koppel-Berlin

Kobalt in kolloider Verteilung

Als kolloide Kobaltpulver dürften wenigstens z. T. die pyrophoren Kobaltpräparate zu betrachten sein, deren Darstellung und Eigenschaften man S. 94 beschrieben findet (vgl. auch: Kolloide Eisenpulver, Bd. IV, 3, 2 S. A 84).

Kobalthäutchen, -spiegel und -folien

Definitionen und allgemeine Angaben über Herstellungsverfahren s. „Eisen", Bd. IV, 3, 2 S. A 85. Die dort benutzte Einteilung wird auch hier angewendet.

Darstellung. *Rein thermische Verdampfung.* Beim Erhitzen von Co im luftleeren Glasrohr bemerkte Knocke[19a]) bei 640° beginnende Verdampfung, bei 670° trat deutlicher Co-Spiegel auf.

Thermische Verdampfung mit Widerstandserhitzung. Ein mit Co überzogener Wolframdraht wird im Hochvakuum elektrisch erhitzt und das verdampfte Metall auf einer Folie aufgefangen (Sorensen[33])).

Kathodische Zerstäubung. Nach Güntherschulze[37, 38]) gehört Co wie Fe und Ni zu den schwierigst zerstäubbaren Metallen; bei Glimmentladung von 40 mA in H_2 betrug die Zerstäubung 56 mg/A. St. Spiegel auf Metall und Glas sind von Skinner und Tool[19]) sowie Hanawalt und Ingersoll[42]) hergestellt worden; Dewhurst[39]) hat Häutchen auf Kollodiumschichten erzeugt.

Elektrolyse. Dünne, elektrolytisch niedergeschlagene Schichten sind von Kohlschütter, Jacober[43]), Bozorth[34]) und Tyndall, Wertz-Baugher[50]) hergestellt worden. Für optische Untersuchungen haben Kundt[1]), Dubois[2]), Lobach[5]), Hirsch[6]) und Skinner, Tool[19]) Kobaltspiegel auf platiniertem Glas elektrolytisch erzeugt. Ein Verfahren zur Darstellung von Kobaltfolien durch elektrolytische Abscheidung und Ablösung von der Unterlage ist von Breuning und Schneider[44]) angegeben worden.

Reduktion aus Verbindungen. Es ist anzunehmen, daß beim Erhitzen von Kobaltkarbonyldampf Spiegel zu erhalten sind, ähnlich wie beim Eisen; besondere Angaben hierüber liegen nicht vor.

Eigenschaften. Mitteilungen über Kristallanordnung (Bozorth[34])) und Spannungen (Kohlschütter, Jacober[43])) in dünnen Elektrolytkobaltschichten findet man S. 91 u. 161.

Die optischen Eigenschaften (Brechung, Lichtabsorption, Faraday-, Kundt- und Kerreffekt nach Kundt[1]), Dubois[2]), Lobach[5]), Hirsch[6]), Skinner, Tool[19]) sind S. 114 besprochen. Der Magnetismus (Sorensen[33]), Hanawalt, Ingersoll[42]), Tyndall, Wertz-Baugher[50]) wird S. 128, der Halleffekt (Peacock[41])) S. 134 behandelt.

Über elektrisches Leitvermögen und dessen Änderung im Magnetfeld (Peacock[41]), Goldhammer[3])) vgl. S. 135.

Hydrosole

Ohne Schutzkolloid. Ehrenhaft[10]) hat nach dem bekannten Lichtbogendispersionsverfahren von Bredig[7]) einen Co-Draht in reinem Wasser zu einem

Literatur S. 625.

goldbraunen Sol zerstäubt; auf demselben Wege erhielt Scarpa[16, 17]) ein dunkelolivgrünes Sol, dessen optische, magnetische und elektrische Eigenschaften untersucht wurden. Svedberg[14]) gibt aber — wahrscheinlich zutreffend — an, daß ein derartig erzeugtes Sol hauptsächlich Oxyd enthalte (vgl. dazu Eisen Bd. IV, 3, 2 S. A 90); dies dürfte auch für das von Zavrieff[22]) durch oszillatorische Entladungen (nach Svedberg, aber mit Influenzmaschine und Funkenstrecke als Stromquelle) erzeugte Sol gelten.

Mit Schutzkolloid. Um die bei der elektrischen Zerstäubung eintretende Oxydation des Metalls zu verhindern, wird in einer Patentschrift von Heyden[27]) vorgeschlagen, dem Wasser, das ein Stabilisierungsmittel (Schutzkolloid) enthält, überdies noch Reduktionsmittel ($Na_2S_2O_4$, Brenzkatechin, Hydrazin) zuzusetzen; sie können beseitigt werden durch Dialyse oder durch Ausflockung des Metalls und dessen Wiederauflösung. — Das weiterhin beschriebene $Co(OH)_3$-Hydrosol oder eine mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium versetzte Suspension von $Co(OH)_3$ wird nach Paal und Boeters[36]) in Gegenwart von kolloidem Palladium (5—10% des angewandten Kobalts) durch H_2 zu Co-Hydrosol reduziert. Die Reaktion beginnt schon bei Raumtemperatur, verlangsamt sich dann und wird bei 50° unter geringem H_2-Überdruck beendet. Daß ein Hydrosol des Metalls vorliegt, folgt aus der zur Reduktion verbrauchten H_2-Menge; überdies entwickelt das ausgeflockte Kolloid mit Schwefelsäure 85% der für Metall berechneten H_2-Menge (ältere ähnliche, aber erfolglose Versuche bei Paal[25])); die auf diesem Wege erzeugten Hydrosole sind in der Durchsicht schwarzbraun, in der Aufsicht schwarz, bisweilen violett. Beim Verdampfen im luftleeren Raum ergeben die Sole schwarze spröde Lamellen, die sich wieder in Wasser kolloid lösen. Bei Luftzutritt findet Oxydation zu $Co(OH)_3$-Solen statt. Bei vorsichtigem Säurezusatz werden aus diesen Kobaltsolen „Adhäsionsverbindungen" von Co mit Protalbin- oder Lysalbinsäure ausgeflockt, die in trockener Form sehr lange haltbar sind[36]).

In ähnlicher Weise soll nach einem Patent der Bayerischen Stickstoffwerke[29]) eine Kobaltsalzlösung nach Zusatz von Schutzkolloiden (Gelatine, Tragant usw.), Alkali und geringen Mengen Edelmetallsolen durch Hydrazin zu Metallhydrosolen reduziert werden. Paal und Boeters[36]) konnten dagegen protalbinsäurehaltige $Co(OH)_2$-Sole in Gegenwart von Palladiumsol mit N_2H_4 oder Formaldehyd nicht zu Metallsol reduzieren.

Organosole

Pyridin-Kobaltsol ist nach Pironi und Girardi[23]) zu erhalten, wenn man eine pyridinische Kobaltazetatlösung mit pyridinischer Pyrogallollösung versetzt. Bei Anwendung von $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$ tritt die Kolloidbildung erst nach Verdünnung mit Wasser ein.

Benzol-Äthersol des Kobalts erhält man nach Job und Reich[31]) bei Umsetzung von Äthyl- oder Phenyl-Magnesiumbromidlösung mit CoJ_2 in Benzol; im ersten Fall bleibt fast das gesamte Co in Lösung, während im zweiten Falle ein Teil des Metalls in sehr feiner Verteilung ausfällt. Das Sol absorbiert bedeutende Mengen von CO, NO, C_2H_4, H_2.

Isobutylalkohosol des Co stellte Svedberg[14, 15]) durch Zerstäubung von Kobalt mit oszillatorischer Entladung her; das Sol ist in Durchsicht braunschwarz, in Aufsicht schwarz und sehr lange haltbar. Über die Zerstäubung von Co in Äthyläther bei oszillatorischer Entladung vgl. Svedberg[14, 15]) und Benedicks[20]).

Literatur S. 625.

Quecksilbersol

Es ist — ähnlich wie bei Eisen, vgl. dieses Hdb. IV, 3, 2 S. A 91 zu vermuten, daß die flüssigen Kobaltamalgame (vgl. S. 585) zum Teil als Kolloidlösungen zu betrachten sind.

Hydrosole von $Co(OH)_2$

Ohne Schutzkolloid. Daß gefälltes $Co(OH)_2$ sich beim Auswaschen ähnlich wie andere Hydroxyde kolloid löst, ist mehrfach beobachtet worden; die Solbildung erfolgt weniger leicht als bei $Ni(OH)_2$; das bräunliche Sol enthält höchstens 0,05 g $Co(OH)_2$/Liter und koaguliert nach einigen Tagen (Tower, Cooke[30]). Von Tubandt[13]) ist angenommen worden (vgl. S. 313), daß die blauen alkalischen $Co(OH)_2$-Lösungen das Hydroxyd in kolloider Form gelöst enthalten. Durch Peptisation mit HCl hat Müller[18]) kolloide $Co(OH)_2$-Lösungen hergestellt, indem er kalt durch Dekantieren ausgewaschenes $Co(OH)_2$ aus 1 g $Co(NO_3)_2$ in 300 ccm H_2O mit 10 ccm 0,05 n-HCl kochte und weiter bis zur Peptisierung HCl (im ganzen $\sim$ 26 ccm) zusetzte. Es entstand ein gelbgrünes, wenig haltbares Sol, das in 100 ccm 0,085 g CoO enthielt. Hingewiesen wurde bereits darauf, daß bei Zerstäubung von Co im elektrischen Lichtbogen ohne besondere Maßnahmen sehr wahrscheinlich $Co(OH)_2$-Hydrosole entstehen.

Mit Schutzkolloid. Nach Paal und Boeters[35]) wird eine Lösung von 1 g protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium in 25 ccm Wasser mit $CoCl_2$-Lösung (0,01 g Co/ccm) und n-NaOH abwechselnd versetzt, wobei NaOH die primäre Fällung löst, bis 0,09 g Co/25 cm^2 aufgenommen sind. Zur Reinigung wird unter Luftausschluß dialysiert. Das Sol ist in Durchsicht tiefgrün, in Aufsicht rotbraun. Dasselbe Verfahren wird in Patentschriften von Kalle & Co.[8, 9]) beschrieben.

Vielfach ist gefunden worden, daß $Co^{\cdot\cdot}$-Lösungen, welche Glyzerin und andere Polyalkohole, Zuckerarten, Dextrin, Stärke, Oxysäuren und ähnliche Verbindungen enthalten, durch OH' nicht gefällt werden. Während Colin und Senéchal[21]) diese Erscheinung auf Komplexbildung zurückführen, wird andererseits für gewisse Stoffe auch die Bildung einer Kolloidlösung von $Co(OH)_2$ angenommen. So zeigten Chatterji und Dhar[28]) sowie Tower und Cooke[30]), daß eine mit Glyzerin versetzte $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung bei NaOH-Zusatz ein Sol liefert; dasselbe fanden Sen und Dhar[32]) außerdem für Mannit, viele Zucker, Dextrin und Stärke. Das entstehende kolloide $Co(OH)_2$ ist negativ geladen, was Dumanski und Saprometow[49]) bestätigten, die die Sole mit Tartrat und Mannit näher untersucht haben.

Glykogen wird von Hugounenq und Loiseleur[40]) als Schutzkolloid empfohlen.

Alle Hydrosole des $Co(OH)_2$ werden durch Sauerstoff oxydiert (Tower, Cooke[30])); Colin und Senéchal[21]) haben große Oxydationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Polyalkoholen, geringe bei Oxysäuren gefunden, was möglicherweise dafür spricht, daß diese keine Sole, sondern Komplexe liefern.

Hydrosole von $Co(OH)_3$

Ohne Schutzkolloid. Das in der üblichen Weise durch alkalische Oxydationsmittel gefällte schwarze $Co(OH)_3$ wird bei längerem Auswaschen mit kaltem (Hüttig, Kassler[46])) oder mit heißem Wasser (Merck, Wedekind[47])) peptisiert, und zwar nach Hüttig und Kassler[48]) wesentlich leichter als $Co(OH)_2$.

Mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Die Hydrosole von Co oder $Co(OH)_2$ oxydieren sich an Luft bei Dialyse zu Hydrosolen von

Literatur S. 625.

$Co(OH)_3$; in Durchsicht rotbraun, in Aufsicht undurchsichtig schwarz (Paal, Boeters[35]), Kalle & Co.[8, 9]). Zur Darstellung wird eine Lösung von Na-Protalbinat oder Na-Lysalbinat und Wasserstoffperoxyd mit $CoCl_2$- und NaOH-Lösung abwechselnd versetzt, wobei etwa 0,25 g Co/25 cm² aufgenommen werden können. Das dialysierte Präparat wird im Vakuum bei 50⁰ bis 60⁰, dann im Exsikkator getrocknet. Spröde, glänzende Lamellen, in Durchsicht rotbraun, in Aufsicht schwarz, auch nach längerer Zeit wieder wasserlöslich. Die Lösung ist kochbeständig und wird durch NaCl oder $CaCl_2$ in der Kälte nicht verändert (Paal, Boeters[35])).

Hydrosol von Kobaltsulfid

Ein — allerdings sehr verdünntes — Hydrosol von CoS erhielt Winssinger[4]) durch Einleiten von wenig H_2S in sehr verdünnte Co-Lösung und späteren NH_4OH-Zusatz; das grünlich-graue Sol wird leicht oxydiert und koaguliert.

Wasserhaltiges Glyzerinsol stellte Müller[11]) her, indem er Glyzerin mit $CoSO_4$-Zusatz mit einer Glyzerinlösung von gelbem Ammoniumsulfid versetzte; es entsteht ein tiefbraunes, selbst beim Kochen unveränderliches Sol, aus dem jedoch bei H_2O-Zusatz CoS ausfällt.

Beim Eindiffundieren von $Co^{\cdot\cdot}$ in eine sulfidhaltige erstarrte Gelatine (5%) bildet sich kolloides CoS; wenn die Gelatine Na_2S enthält, erfolgt gleichmäßige Verteilung, wird aber farbloses oder gelbes $(NH_4)_2S$ verwendet, so zeigen sich Strukturen (Schichten) nach Art der Liesegangringe (Hausmann[12]), Kusmenko[45])). Im Gegensatz zu Hausmann konnten Tower und Chapman[51]) aus $(NH_4)_2S$-Gelatine mit $Co^{\cdot\cdot}$ Strukturen nicht erhalten, wohl aber aus Na_2S-Agar. Die Bildung von CoS-Ringen und -Schichten in SiO_2-gel ist eingehend (auch mikroskopisch) von Riegel[52]) untersucht worden.

Literaturverzeichnis zu „Kolloidchemie des Kobalts"

1884.

1) Kundt, Wied. Ann. **23**, 228.

1887.

2) du Bois, Wied. Ann. **31**, 941.
3) Goldhammer, Wied. Ann. **31**, 360.

1888.

4) Winssinger, Bull. Soc. chim. Belg. (3) **15**, 390; Bull. Soc. chim. France (2) **49**, 452.

1890.

5) Lobach, Wied. Ann. **39**, 347.

1893.

6) Hirsch, Wied. Ann. **48**, 446.

1901.

7) Bredig, Anorg. Fermente (Leipzig).
8) Kalle & Co., D. R. P. 180729; Chem. Zbl. 1907. I, 856.
9) Kalle & Co., D. R. P. 180730; Chem. Zbl. 1907. I, 856.

1902.

10) Ehrenhaft, Anz. Wien. Akad. **39**, 241.

1904.

11) A. Müller, Chem. Ztg. **28**, 357.
12) Hausmann, Z. anorg. Chem. **40**, 110.

1905.

13) Tubandt, Z. anorg. Chem. **45**, 368.

1906.

14) Svedberg, Ber. chem. Ges. **39**, 1705; Herstellung koll. Lösungen anorg. Stoffe (Dresden 1909; Th. Steinkopff) S. 418, 448, 467, 488, 494.

1907.

15) Svedberg, N. Act. Soc. Sci. Upps. [4] **2**, Nr. 1.
16) Scarpa, Z. Chem. Ind. Koll. **2**, Suppl. 50.
17) Scarpa, Z. Chem. Ind. Koll. **2**, 18; Nuov. Cim. [5] **11**, 80.

1908.

18) A. Müller, Z. anorg. Chem. **57**, 311.
19) Skinner, Tool, Phil. Mag. [6] **16**, 833.

1909.

19a) Knocke, Ber. chem. Ges. **42**, 206.

1913.

20) Benedicks, Kolloidchem. Beih. **4**, 229—260.
21) Colin, Senéchal, C. r. **156**, 625.

1914.

22) Zavrieff, Z. physik. Chem. **87**, 507.
23) Pieroni, Girardi, Koll. Z. **15**, 159.
24) Lesure, Journ. Pharm. Chim. [7] **9**, 539.
25) Paal, Ber. Chem. Ges. **47**, 2202.

1915.

26) Nordenson, Koll. Beih. **7**, 116.

1919.

27) Chem. Fab. Heyden A.-G., D.R.P. 326655; Chem. Zbl. **1921**, II, 32.

1921.

28) Chatterji, Dhar, Trans. Farad. Soc. **16**, Report of a general Discussion etc. S. 122.

1922.

29) Bayer. Stickstoffwerke, D.R.P. 412167; Chem. Zbl. **1925**, I, 2507.
30) Tower, Cooke, Journ. phys. Chem. **26**, 728.

1923.

31) Job, Reich, C. r. **177**, 1439; Franz. P. 587212 (1923); Chem. Zbl. **1925**, II, 592.
32) Sen, Dhar, Koll. Z. **33**, 193.

1924.

33) Sorensen, Phys. Rev. [2] **24**, 658.
34) Bozorth, Phys. Rev. [2] **23**, 764; **26** (1925), 390.

1925.

35) Paal, Boeters, Ber. chem. Ges. **58**, 1539.
36) Paal, Boeters, Ber. chem. Ges. **58**, 1542

1926.

37) Güntherschulze, Z. Phys. **36**, 563.
38) Güntherschulze, Z. Phys. **38**, 575.
39) Dewhurst, Proc. phys. Soc. Lond. **39**, 39.
40) Hugounenq, Loiseleur, C. r. **182**, 851.
41) Peacock, Phys. Rev. [2] **27**, 474.

1927.

42) Hanawalt, Ingersoll, Nature, **119**, 234.
43) Kohlschütter, Jacober, Z. Elch. **33**, 290.
44) Breuning, Schneider, Engl. P. 275221; Chem. Zbl. **1927**, II, 2781.

1928.

45) Kusmonko, Ukrain. chem. Journ. **3**, 231; Chem. Zbl. **1929**, II, 2987.

1929.

46) Hüttig, Kassler, Z. anorg. Chem. **184**, 279.
47) Merck, Wedekind, Z. anorg. Chem. **186**, 49.

1930.

48) Hüttig, Kassler, Z. anorg. Chem. **187**, 16.
49) Dumanski, Saprometow, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **62**, 747; Chem. Zbl. **1930**, II, 1950.
50) Tyndall, Wertz-Baugher, Phys. Rev. [2] **35**, 292.

1931.

51) Tower, Chapman, Journ. phys. Chem. **35**, 1474.
52) Riegel, Journ. phys. Chem. **35**, 1674.

Kobalt(3)-ammine, Kobaltiammine.

Wilh. Palmaer (Stockholm) und G. Starck (Stockholm)

Kobaltiammine sind Komplexverbindungen von Co^{III} mit NH_3 oder dessen Substitutionsprodukten; man pflegt zu ihnen auch einige stickstofffreie Komplexe von ähnlichem Verhalten zu zählen. Die Kobaltiatome in den Kobaltiamminen zeigen nicht die gewöhnlichen analytischen Reaktionen von $Co^{\cdots}$, sind also in den Lösungen nur in äußerst geringer Konzentration vorhanden (s. S. 629). In allen Kobaltiamminen hat Co^{III} die Koordinationszahl 6. — Außer NH_3 und seinen Substitutionsprodukten nehmen am Aufbau der Komplexe noch Neutralmolekeln (H_2O) und Acidogruppen teil (vgl. Chromiammine, Bd. IV, 1, 2, S. 205).

Von den Amminen des Co^{II} (vgl. ds. Bd. S. 403) unterscheiden sich die Kobaltiammine durch ihre viel größere Beständigkeit.

Allgemeine Übersicht.

Geschichte.

Nachdem durch gelegentliche Beobachtungen die Oxydation ammoniakalischer Kobaltosalzlösungen durch Luft bekannt geworden war, begannen von etwa 1850 an gründlichere Untersuchungen über die Produkte jener Reaktion, die zur Auffindung der „ammoniakalischen Kobaltsalze" — heute Kobaltiammine genannt — führten. Genth und Gibbs[1]), die ihre Arbeiten[2, 3, 7, 8]) viele Jahre fortsetzten, Claudet[333]) und Fremy[343]) sind die Entdecker dieser Stoffgruppe, mit der sich dann weiterhin Rogojski[437]), Erdmann[9]), Braun[358]), Mills[356]), Vortmann[4, 11, 19, 438]), Maquenne[398]), Rose[311]) u. a. beschäftigten. Ähnliche Verbindungen anderer Metalle (Pt, Ir, Cr) waren z. T. schon länger bekannt oder wurden zur gleichen Zeit untersucht (vgl. Bd. IV, 1, 2, S. 204), und man bemühte sich vielfach, Strukturformeln für die verwickelt zusammengesetzten Metallammoniake aufzustellen, ohne aber bei dem damaligen Stand der Valenzlehre zu klaren Auffassungen kommen zu können (vgl. z. B. Blomstrand[A, S. 280]); daher begnügte man sich, die verschiedenen Verbindungsreihen nach ihrer Farbe z. B. als Luteo-, Roseo-, Xantho-, Fusco-Salze zu bezeichnen.

In den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde das Studium der Kobaltiammine von Jörgensen[5]) aufgenommen und bis gegen das Ende des Jahrhunderts mit großem Erfolge fortgesetzt. Jörgensen hat Zusammensetzung und wechselseitige Umwandlungen der bekannteren Salzreihen sichergestellt, hat zuverlässige Darstellungsmethoden ausgearbeitet und neue Komplextypen aufgefunden; er bediente sich zunächst der Blomstrandschen Formulierungen (Co-Doppelatom und Ammoniakketten). In theoretischer Hinsicht dürfte als das wichtigste und bleibende Ergebnis der mustergültigen Experi-

Literatur S. 831.

mentaluntersuchungen von Jörgensen der Nachweis der weitgehenden Analogie der Hexammin- und der Aquopentamminverbindungen bezeichnet werden. Hieraus und aus anderen analogen Fällen ist zu folgern, daß Wasser und Ammoniak in derselben Weise gebunden sind — eine Tatsache, der jede Theorie der molekularen Verbindungen gerecht werden muß.

Die Blomstrandsche Kettentheorie erfüllt zwar formal diese Bedingung — allerdings nur durch die Annahme von vierwertigem Sauerstoff in den Aquoverbindungen —, ist im übrigen aber sehr unbefriedigend, so daß sie nicht aufrecht gehalten werden konnte. Sie wurde bald allgemein verlassen, als von 1893 ab A. Werner neue Vorstellungen vom Bau der Metallammine entwickelte, wobei der starre Wertigkeitsbegriff durch die Annahme der „Nebenvalenz" und der „Koordinationszahl" eine starke Wandlung erfuhr. Die Grundzüge der Wernerschen Koordinationslehre sind bereits bei den „Chromiamminen" (Band IV, 1, 2, S. 205) dargelegt, so daß ihre nochmalige Erörterung sich erübrigt. An Hand seiner theoretischen Vorstellungen hat Werner mit zahlreichen Mitarbeitern im Laufe von 25 Jahren ein sehr reichhaltiges Versuchsmaterial herbeigeschafft; es gelang nicht nur die Herstellung neuer Verbindungstypen, sondern es konnten auch ihre Eigenschaften in gewissem Umfange vorausgesagt werden; bekannte Isomeriefälle fanden ihre Aufklärung, neue Isomeriearten ließen sich theoretisch ableiten und dann verwirklichen. Die Krönung dieses Zusammenwirkens von Theorie und Versuch war die Zerlegung gewisser Metallammine in optische Antipoden, wodurch der Stereochemie ein neues fruchtbares Gebiet erobert wurde.

Die schnelle Anerkennung der Wernerschen Vorstellungswelt ist in erster Linie auf ihre heuristischen Erfolge und ihre Brauchbarkeit bei der Systematisierung zurückzuführen; denn in ihren Anfängen war sie noch mit mancherlei Unklarheiten behaftet, die erst allmählich verschwanden, als man die Wesensunterschiede von homöo- und heteropolarer Bindung erkannte. Neuere physikochemische Untersuchungen haben der Wernerschen Theorie eine sichere Grundlage gegeben. Man darf sagen, daß kein Gebiet der anorganischen Chemie so eingehend erforscht und so weitgehend konstitutionell geklärt ist, wie das der Kobaltiammine. Trotzdem ist auch hier noch ein weites Arbeitsfeld. Während die ältere Forschung ihr Ziel darin erblickte, neue Komplexe herzustellen, deren Struktur zu deuten und ihre Eigenschaften zu beschreiben, ist man neuerdings auf Grund der Atomforschung bemüht, durch mancherlei physikochemische Verfahren (röntgenographische, magnetische, volumchemische, spektroskopische) die noch offenen Fragen bei den Kobaltiamminen — insbesondere die Bindungsverhältnisse — aufzuklären.

Darstellung.

Die grundlegende Reaktion, die zu den Kobaltiamminen führt, ist die Oxydation von $Co^{\cdot\cdot}$ zu $Co^{\cdot\cdot\cdot}$. Da das Normalpotential der Umladung $Co^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot}$ bei 25° 1,817 V beträgt[160] (S. 151) und da andererseits die Erfahrung lehrt, daß die Bildung der komplexen Kobaltiamminionen schon durch mäßig starke Oxydationsmittel (freier Sauerstoff, Jod usw.) erfolgt, so ergibt sich, daß die Kobaltiamminkomplexe selbst der Ausbildung eines erheblichen Oxydationspotentials entgegenwirken. Die verhältnismäßig leichte Bildung der Kobaltiammine erklärt sich also daraus, daß in Gegenwart der Komplexbildner (NH_3, en, py usw.) die durch Oxydation gebildeten $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sofort weitgehend durch Komplexbildung weggefangen werden, so daß nach und nach das gesamte $Co^{\cdot\cdot}$

Literatur S. 831.

in $(CoAm_6)^{\cdots}$ übergeführt wird. Die Existenzmöglichkeit der Kobaltiammine ist also nur durch ihre große Beständigkeit ermöglicht, denn wenn das Gleichgewicht $(CoAm_6)^{\cdots} \rightleftarrows Co^{\cdots} + 6\,Am$ zu einigermaßen beträchtlichen $Co^{\cdots}$-Konzentrationen führen würde, so müßte infolge des hohen Oxydationspotentials freiwilliger Übergang von $Co^{\cdots}$ in $Co^{\cdot\cdot}$ erfolgen.

Für eine Reihe von Kobaltiamminkomplexen konnten Lamb, Larson[160]) die $Co^{\cdots}$-Konzentration ermitteln, indem sie das Oxydationspotential von $Co^{\cdot\cdot}$-haltigen in bezug auf Komplexion 1-normalen Lösungen (bei 25°) bestimmten und nach der Formel $E = 1{,}817 - 0{,}05915 \log (Co^{\cdot\cdot}) / (Co^{\cdots})$ auswerteten. Für eine Lösung mit der $Co^{\cdot\cdot}$-Aktivität = 1, die E = 0,1 V besitzt, ergibt sich (bei 25°) die Aktivität von $Co^{\cdots} = 10^{-29}$. Es wurden folgende Werte gefunden:

	$Co^{\cdots} \cdot 10^{38}$		$Co^{\cdots} \cdot 10^{38}$
Hexammin	6,8	Nitropentammin	2,9
Aquopentammin	0,48	1,6-Dinitrotetramin	7,1
Diaquotetrammin	0,87	1,2-Dinitrotetrammin	1,1

(vgl. hierzu auch Potentiale S. 155.)

Als *Komplexbildner* kommen bei der Darstellung der Kobaltiammine bei Oxydation vor allem Ammoniak und eine Anzahl organischer Amine in Betracht, in beschränktem Maße auch Wasser. Auch die als Komplexbestandteile wirksamen negativen Ionen werden oft in diesem Stadium der Darstellung eingeführt, indem die Oxydation in Gegenwart der Salze dieser Anionen, wie Chlorid, Nitrit, Carbonat usf. vorgenommen wird.

Als *Oxydationsmittel* kommen vor allem Luft, daneben Perhydrol, Chlor (auch anodisch entwickelt), Jod, Bleidioxyd, Kaliumpermanganat u. a. in Betracht.

Umwandlung der Komplexsalze

Nachdem in der angegebenen Weise ein Komplexion irgendeiner Art dargestellt ist, steht die synthetische Forschung den Aufgaben gegenüber, teils verschiedene Salze dieses Ions darzustellen, teils dasselbe in andere Komplexionen umzuwandeln. Die erste Aufgabe ist im allgemeinen einfach uud wird durch doppelte Umsetzung gelöst, indem man die Lösung des zuerst gewonnenen Salzes mit Säuren oder Salzen versetzt. Aus der Lösung eines Chlorides fällt man mit Bromwasserstoffsäure das Bromid, mit Salpetersäure das Nitrat usw. Häufig muß dabei das Fällungsmittel in konzentrierter Lösung oder sogar in fester Form und in großem Überschuß zugesetzt werden, wenn nämlich das auszufällende Salz in Wasser leichtlöslich ist. Bei sehr löslichen Salzen müssen andere Mittel gewählt werden. Das Hydroxyd des Komplexiones (durch Umsetzen eines Halogenids mit Silberhydroxyd dargestellt) kann mit Säuren neutralisiert werden; auch mit Hilfe geeigneter Silber- und Bariumsalze sind Ionen gegen andere auszutauschen.

Die Umwandlung eines Komplexes beruht darauf, daß streng genommen alle Liganden, d. h. die dem Zentralatom koordinierten Gruppen, einen gewissen Grad von Beweglichkeit besitzen und von anderen Gruppen ersetzt werden können. Nur sind die Gruppen mehr oder weniger fest gebunden, was eine Beschränkung der möglichen Wege zur Darstellung eines gewissen Komplexes bedeutet. Leicht beweglich sind Acidogruppen und Wasser, fest gebunden und schwer auszutauschen sind Ammoniak und organische Amine. Bestimmte Regeln können hier nicht gegeben werden; die Gruppen sind nicht in eine Art Spannungsreihe zu ordnen, wenn auch unzweifelhaft gewisse Gruppen leicht von

Literatur S. 831.

anderen ersetzt werden. Andererseits mag z. B. in einem Falle ein Chloratom von einer Nitrogruppe verdrängt werden, in einem anderen Falle eine Nitrogruppe von einem Chloratome u s f. Die eintretende oder ausbleibende Veränderung hängt nicht nur von der Natur der beiden einander ersetzenden Gruppen, sondern auch von der Natur der übrigen Komplexliganden, der Temperatur und vor allem von der Konzentration der reagierenden Gruppen ab. Es ist eine alte und immer wieder benutzte Erfahrung, daß Stoffe, die man in den Komplex hineinzwingen will, in großer Konzentration vorliegen müssen. Die wenigen quantitativen Versuche, diese Verhältnisse klarzulegen, zeigen in der Tat, daß der Austausch von Bestandteilen zwischen Komplexen von dem Gesetz der Massenwirkung, wenn auch nicht in seiner einfachsten Form geregelt wird.

Konstitution.

Grundlage jeder Konstitutionsbestimmung ist die genaue quantitative Analyse, bei der der Bestimmung des Wassers besondere Beachtung zu schenken ist (s. unten). Da man aus der Art der Herstellung weiß, welche Ammin- und Acidogruppen in der Verbindung vorhanden sein können, so bietet die Zusammenfassung der unmittelbar erhaltenen analytischen Zahlen im allgemeinen keine Schwierigkeiten.

Bei allen salzartigen (dissociierenden) Verbindungen komplexer Kationen erfährt man die Zusammensetzung des Komplexes dadurch, daß man durch einfache Umsetzungsreaktionen das Anion austauscht und feststellt, welche Bestandteile in allen Salzen vereinigt bleiben. Wenn z. B. die Verbindung $Co(H_2O)(NH_3)_4(NO_2)(NO_3)_2$ durch HCl in $[Co(H_2O)(NH_3)_4(NO_2)]Cl_2$, durch H_2SO_4 in $[Co(H_2O)(NH_3)_4(NO_2)]SO_4$ übergeht, so entspricht der geklammerte Teil dem Komplex. Bei Metallsalzen komplexer Anionen liegen die Verhältnisse noch einfacher, weil Metalle nur ganz ausnahmsweise in den Komplex eintreten.

Der so erhaltene Befund kann dadurch bestätigt werden, daß die im Komplex vereinigten Elemente und Gruppen nicht mehr ihre normalen analytischen Ionenreaktionen zeigen. Hierbei ist aber die begrenzte Stabilität der Komplexe und die Empfindlichkeit der Reaktionen zu berücksichtigen*). Die Bindung der Gruppen im Komplex ist oft nur ziemlich locker, und vielfach sind sie durch H_2O oder Säurereste leicht verdrängbar.

Wenn man also z. B. das dissociierbare Halogen durch $Ag^{\cdot}$ bestimmen will, so hängt es vielfach von den Arbeitsbedingungen ab, ob man wirklich nur das außerkomplexe Anion erfaßt, oder ob auch komplexgebundenes Halogen verdrängt und in den Ionenzustand übergeführt, also durch $Ag^{\cdot}$ fällbar wird. Mangelnde Beachtung dieser Verhältnisse haben früher vielfach zu Streitfragen geführt, die aber jetzt meist als gelöst zu betrachten sind. Besondere Schwierigkeiten bietet häufig die Frage nach der Zugehörigkeit der H_2O-Molekeln zum Komplex; wenn auch im allgemeinen das Komplexwasser fest gebunden (also bei 100° oder über H_2SO_4 nicht entfernbar) ist, so kennt man doch auch Fälle von festgebundenem Kristallwasser oder von locker gebundenem Komplexwasser.

Zur Bestimmung der dissociierbaren Gruppen kann auch vielfach die Gefrierpunktserniedrigung und das elektrische Leitvermögen herangezogen werden; sie sind besonders wertvoll bei den Nichtelektrolyten, wo die obengeschilderten rein chemischen Verfahren versagen.

---

*) Die Fällung von CoS durch $(NH_4)_2S$ erfolgt bei fast allen Kobaltiamminen recht schnell, nur bei dem sehr stabilen $[Co\,en_3]^{\cdots}$ wird das Sulfid langsam gebildet.

Literatur S. 831.

Bei den mehrkernigen Kobaltiamminen tritt als wichtiges Hilfsmittel der Konstitutionsbestimmung noch die Spaltung in einfache Komplexe hinzu, auf die später (S. 808) eingegangen wird.

Neben den experimentellen Verfahren zur Konstitutionsbestimmung darf nicht das vielfach höchst brauchbare theoretische Hilfsmittel, die Koordinationslehre, vergessen werden, die vielfach jene überflüssig macht.

Isomerie.

In keinem anderen Gebiet der anorganischen Chemie ist man über Isomerieerscheinungen so gut unterrichtet, wie bei den Kobaltiamminen. Grundsätzlich lassen sich zwei Arten von Isomerien unterscheiden: solche, bei denen die Bindung zwischen den Atomen verschiedenartig ist (Konstitutionsisomerie) und solche, bei denen die Bindung gleich aber die räumliche Lagerung der Atome verschieden ist (Konfigurationsisomerie).

Konstitutionsisomerie.

1. Isomerie im Einzelkomplex.

Diese Isomerie wird dadurch bedingt, daß ein Bestandteil in strukturell verschiedenen Formen aufzutreten vermag. Das bekannteste Beispiel ist die Gruppe NO_2, die als Nitrogruppe O_2N- oder als Nitritogruppe $ONO-$ am Aufbau der Kobaltiammine teilnehmen kann. Auch die Thiosulfatogruppe scheint nach [290]) als $-O-S_2O_2$ oder als $-S-SO_3$ auftreten zu können. Weiterhin wurde früher zwischen Rhodanato- ($N\equiv C-S-$) und Isorhodanatogruppe ($S=C=N-$) unterschieden; jene (mit S–Co-Bindung) sollte durch Chlor völlig oxydiert und aus dem Komplex entfernt werden, während diese (N–Co-Bindung) bei gleicher Behandlung in NH_3 übergehen sollte (vgl. z. B. [48])). Neuere Erfahrungen [106]) haben das Auftreten der Rhodanatogruppe in Kobaltiamminen unwahrscheinlich gemacht.

2. Isomerie der Salze

a) *Hydratisomerie* und *Ionisationsmetamerie* beruhen auf Platzwechsel der Bestandteile zwischen Komplex und Außenraum.

Beispiele:

$$[(NO_2)Cl\cdot Co(NH_3)_4]Cl\cdot H_2O \quad \text{und} \quad [(NO_2)Co\cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$$
$$[Br\cdot Co(NH_3)_5]SO_4 \quad \text{und} \quad [SO_4\cdot Co(NH_3)_5]Br.$$

b) *Koordinationsisomerie* besteht bei Verbindungen von zwei Komplex-Ionen, die ihre Liganden austauschen. Beipiel:

$$[Co(NH_3)_6][(C_2O_4)_3Cr] \quad \text{und} \quad [Cr(NH_3)_6][(C_2O_4)_3Co].$$

Auch bei zwei gleichen Centralatomen kann die Koordinationsisomerie sich zeigen, z. B.

$$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6] \quad \text{und} \quad [(NO_2)_2Co(NH_3)_4][(NO_2)_4Co(NH_3)_2].$$

c) *Polymerie* ist bei Kobaltiamminen mehrfach gefunden worden, so kennt man z. B. folgende Fälle:

$$[(NO)Co(NH_3)_5]X_2 \quad \text{und} \quad [(N_2O_2)Co_2(NH_3)_{10}]X_4;$$

$$[(OH)Co(H_2O)(NH_3)_4]Br_2 \quad \text{und} \quad \left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4\cdot 2H_2O;$$

$$\left[(NH_3)_3Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3 \quad \text{und} \quad \left[Co\left(\begin{matrix}HO\cdot\\ HO\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6.$$

Literatur S. 831.

Von besonderem Interesse sind die von Jörgensen[26]) beschriebenen zahlreichen mit dem $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ polymeren Stoffe, die durch Vereinigung der Kationen $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$, $[(NO_2)Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ und $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$ mit den Anionen $[Co(NO_2)_6]'''$ und $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]'$ entstehen.

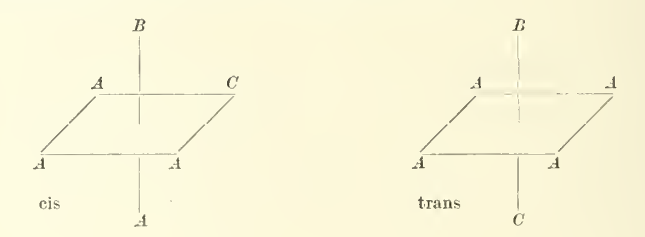
$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$; cis- und trans-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$; $[(NO_2)Co(NH_3)_5][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_2$;

$[Co(NH_3)_6][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_3$; cis- und trans- $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3[Co(NO_2)_6]$; $[(NO_2)Co(NH_3)_5]_3[Co(NO_2)_6]_2$.

Konfigurationsisomerie.

Isomere Kobaltiammine, deren Isomerie nicht durch die Bindungsart der Liganden zu deuten ist, sind in beträchtlicher Zahl bekannt; die Koordinationslehre hat gezeigt, daß diese Fälle durch verschiedene räumliche Lagerung der Liganden zu erklären sind; die Übereinstimmung der Zahl der tatsächlich aufgefundenen Isomeren mit der Zahl der theoretisch möglichen ist eine der sichersten Stützen für die Koordinationslehre.

1. *cis-trans-Isomerie* (vgl. Bd. IV, 1, 2, S. 245). Bei den Verbindungen $(B \cdot C \cdot Co\ A_4)^n X_n$ besteht nach dem Oktaederschema eine Isomeriemöglichkeit, die durch folgende Formelbilder ausgedrückt wird:



Die beiden Gruppen B und C können gleich oder verschieden sein. Doppelt gebundene Gruppen, wie die Carbonato- oder Äthylendiamingruppe, nehmen immer Kanten-(cis-)stellung ein. Wenn eine doppelt gebundene Gruppe durch zwei einwertige Atome ersetzt wird, ist es wahrscheinlich, wenn auch nicht immer der Fall, daß auch sie cis-Stellung einnehmen. Diese Beobachtung ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Ermittelung der geometrischen Konfiguration gewesen. Andere Mittel sind die Bestimmung der Farbe und der Absorption, die sich bei den cis-trans-Isomeren meist unterscheiden; in gewissen Fällen wird auch die Spaltbarkeit der cis-Verbindungen in optisch aktive Komponenten herangezogen.

Bei größerer Verschiedenheit der Liganden kann die Zahl der möglichen Isomeren noch erheblich zunehmen. Solche Fälle liegen z. B. vor, bei den Verbindungen $(X_2CoA_2B_2)X$. Es sind hier fünf stereoisomere Formen möglich:

a) Gleiche Gruppen nehmen alle Diagonalstellungen ein (die Konfiguration besitzt Symmetriecentrum und drei Symmetrieebenen).

b) Zwei gleiche Gruppen nehmen Diagonal-, die anderen paarweise Kantenstellung ein; so entstehen drei Isomere, die sämtlich zwei Symmetrieebenen aufweisen.

c) Die Gruppenpaare nehmen sämtlich Kantenstellung ein; die Konfiguration hat kein Symmetrieelement.

Eine nähere Erläuterung weiterer Möglichkeiten erübrigt sich, weil diese verwickelten Fälle nicht sehr eingehend untersucht sind.

Literatur S. 831.

2. Eine Art von *geometrischer Isomerie* wird dadurch bedingt, daß ein asymmetrisches Diamin gegen eine bestimmte Bezugsebene in verschiedener Weise orientiert ist. Das Zustandekommen dieser Isomerie ist durch Fig. 172 veranschaulicht. Beispiele hierfür findet man S. 752 und 731.

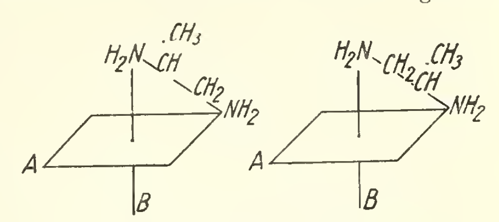


Fig. 172. Verschiedene Orientierungen eines unsymmetrischen Amins.

3. *Spiegelbildisomerie* (vgl. hierzu Bd. IV, 1, 2, S. 193ff.). Wenn der Komplex zwei oder drei zweizählige Liganden enthält (die nach den Angaben von S. 632 stets zwei benachbarte Koordinationsstellen einnehmen), wird er asymmetrisch und ist dann in zwei spiegelbildisomere Komponenten spaltbar, wie z. B. die Fig. 173 I und II erkennen läßt. Für den Fall II — zwei zweizählige und zwei einzählige Gruppen — ist nur bei cis-Stellung der letzten eine asymmetrische Lagerung der ersten möglich, während bei trans-Stellung von X, X immer ein symmetrischer und daher unspaltbarer Komplex entsteht. Diese Tatsache ist sehr wichtig, weil die Spaltbarkeit in aktive Komponenten unzweideutig für die racemische Ausgangsverbindung und natürlich auch für die aktiven Komponenten die cis-Konfiguration beweist.

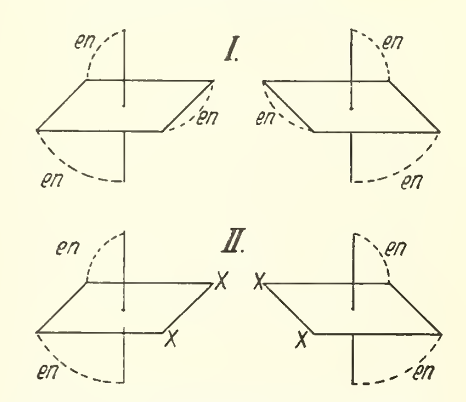


Fig. 173. Spiegelbildisomerie bei 3 oder 2 zweizähligen Liganden.

Zur Spaltung kationischer Komplexe führt man sie in Salze aktiver Säuren (Weinsäure, Camphersulfonsäure usw.) über und zerlegt die Salze durch fraktionierte Krystallisation. Bei anionischen Komplexen werden Salze mit aktiven Basen (Strychnin usw.) in gleicher Weise getrennt.

Konfigurationsbestimmung.

Nachdem die Spaltbarkeit gewisser Kobaltiammine mit 2 oder 3 zweizähligen Liganden in optische Antipoden gesichert war, gewann die Frage nach der Beziehung zwischen Natur der Liganden und Vorzeichen und Größe der optischen Drehung einige Bedeutung. Es ist bei diesen Verbindungen allgemein üblich, die Antipoden als rechtsdrehend (d—), oder linksdrehend (l—) zu bezeichnen nach dem Drehungssinn, den sie für eine bestimmte Wellenlänge (meist D-Linie, 589 mμ) besitzen. Nun zeigen aber diese stark gefärbten Stoffe durchweg sehr anomale Rotationsdispersion, d. h. Größe und vielfach auch Sinn der Drehung ändern sich mit der Wellenlänge und zwar besonders auffällig in den Absorptionsgebieten (s. z. B. Fig. 143, S. 505). Daher kann die übliche Bezeichnungsweise irreführend sein, wenn man bei Stoffen mit verschiedenen Liganden die Konfigurationen zu vergleichen hat.

Handelt es sich etwa darum, bei Verbindungen $(CoABen_2)^n X_n$ die Änderung der Drehung bei Substitutionen von A und B zu ermitteln, so darf man natürlich

Literatur S. 831.

nur solche Antipoden vergleichen, bei denen der Rest (Co en_2) dieselbe Konfiguration besitzt. Bezeichnet man die eine Konfiguration (Fig. 174) mit R, die andere (Fig. 174) mit L, so ergibt sich, nach Werner-Pfeiffer [c. S. 375] und Tupizina[348, S. 12] folgende Regel: „Wenn das aktive Säureanion S_A mit dem aktiven Kation der Konfiguration R das weniger lösliche, mit dem Kation der Konfiguration L das stärker lösliche Salz bildet, so besitzen alle weniger löslichen Salze $(CoABen_2)S_A$ (mit verschiedenen Resten für A und B) die Konfiguration R, alle leichter löslichen die Konfiguration L"; mit anderen Worten, wenn man aus aktiven d- und l-Reihen Salze derselben aktiven Säure S_A herstellt, so enthalten alle weniger löslichen Salze den $Coen_2$-Rest derselben Konfiguration, alle stärker löslichen den $Coen_2$-Rest entgegengesetzter Konfiguration.

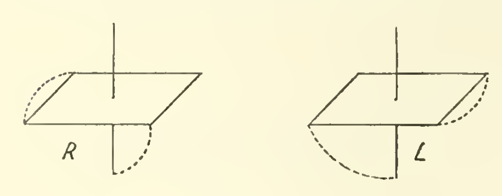


Fig. 174.

Diese Regel, die auch bei Wechsel des Centralatoms gelten soll, ist durch unmittelbare Umwandlung aktiver Salze mit verschiedenen Liganden ineinander abgeleitet worden.

Sie wurde neuerdings von Kuhn und Bein[484]) bestätigt, die die Konfigurationsbestimmungen auf Grund optischer Befunde ausführten.

Nach Kuhn[488]) besteht ein enger quantitativer Zusammenhang zwischen optischer Drehung, Lichtabsorption und Cirkulardichroismus (verschiedenes Absorptionsvermögen k von rechts- und links-cirkularem Licht). Jedes Absorptionsband ist auf einen individuellen Schwingungsvorgang in der Molekel zurückzuführen und jeder von diesen liefert zur optischen Drehung (einer bestimmten Wellenlänge) einen Drehungsbeitrag, der um so beträchtlicher ist, je näher die gemessene Drehung beim Absorptionsmaximum liegt. Die Änderung eines solchen Drehungsbeitrages mit der Wellenlänge ($\lambda = 1/\nu$) im Absorptionsgebiet ist in Fig. 175 dargestellt (k_l, k_r = Absorptionskoeffizient für links- und rechts-cirkulares Licht). Fig. a gilt für eine positiv dichroitische Absorptionsbande ($k_l > k_r$) und b für eine negativ dichroitische Bande ($k_l < k_r$). Aus dem Verlauf der Drehungen im Absorptionsgebiet und aus den Vorzeichen des Cirkulardichroismus ist also bei Vergleich mehrerer Verbindungen deren Konfiguration zu erschließen, vorausgesetzt, daß „genetisch entsprechende" Absorptionsgebiete betrachtet werden, und daß die Drehungsbeiträge anderer entfernter Absorptionsbanden (Schwingungsvorgänge) zu vernachlässigen sind.

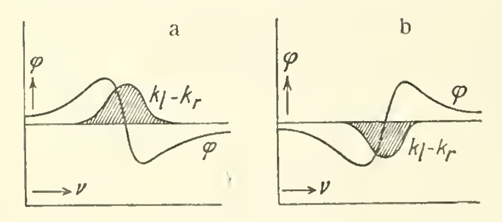


Fig. 175. Beziehung zwischen Drehung (φ) und Cirkulardichroismus.

Bei Kobaltiamminen hat man vielfach zwei Absorptionsmaxima bei ~ 500 mμ und 350—400 mμ und eines im ultravioletten Gebiet gefunden; die beiden ersten werden bei Substitution ähnlicher Gruppen nur wenig verändert, dürften also analogen Schwingungsvorgängen entsprechen. Indem nun Kuhn und Bein[484]) die jeweilig längstwelligen Absorptionsgebiete verschiedener Verbindungen als „genetisch analog" betrachteten, haben sie für eine Reihe von aktiven Kobaltiamminen, deren Absorption und Rotationsdispersion bekannt war, die Konfiguration ermitteln können, und dabei Übereinstimmung

Literatur S. 831.

mit der erwähnten Wernerschen Regel erhalten; überdies ließen sich auch für Verbindungen mit verschiedenen Centralatomen die konfigurationsgleichen Formen feststellen.

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Krystallform.

Messungen liegen vor von Jaeger[66, 335, 440]), Jaeger, Kahn[144]), Jaeger, Blumendal[242, 243]), Jaeger, Koets[421]), Steinmetz[182]), Knaggs[184]), Artemjew[121]), Artemjew, Muraschew[122]), Mc Nabb[476]), Mc Nabb, Alsentzer[466]), Strock[454, 462, 463, 464, 478]), Strock, Mc Cutcheon[296]).

Krystallstruktur.

Die Krystallstrukturuntersuchungen an Kobaltiamminen beschränken sich bisher vorwiegend auf die hochsymmetrischen Luteo- und Roseoverbindungen. Nachdem für Hexamminkobaltijodid von Wyckoff, Mc Cutcheon[234]), Meisel, Tiedje[223]), Hentschel, Rinne[487]) und Natta[245]) ein kubisch-flächenzentriertes Krystallgitter mit vier Molekeln im Elementarbereich festgestellt worden war, wurde dieselbe Struktur auch für eine größere Zahl anderer Luteo- und Roseoverbindungen ermittelt (Luteoperchlorat[235, 241]), Roseojodid[245]), Luteo- und Roseo-sulfat-halogenide(halogenate)[241, 253]).

Die folgende Tab. 1 enthält die Gitterabmessungen solcher Verbindungen nach den Angaben von Hassel, Boedtker Naess[241]) und Hassel, Kringstad[253]).

Tab. 1. Kantenlänge des Elementarwürfels.

X_3	$[Co(NH_3)_6]X_3$	$[Co\cdot H_2O(NH_3)_5]X_3$	
J_3	10,88	10,81	
$(ClO_4)_3$	11,38 (11.545)	11,32 (11,47)	(Die eingeklammerten Werte gelten für die ent-entsprechende Chromverbindung)
$SO_4\cdot Br$	10,51	10,45 (10,535)	
$SO_4\cdot J$	10,71	10,62	
$SO_4\cdot ClO_3$	10,80	10,73	
$SO_4\cdot ClO_4$	10,95	10,89	
$SeO_4\cdot Br$	10,63	—	
$SeO_4\cdot J$	10,79	—	

Beim Vergleich der einzelnen Kantenlängen erkennt man ähnliche Regelmäßigkeiten, wie sie auch bei den Molekularräumen auftreten.

Für eine Anzahl von Luteo- und Roseo-Komplexcyaniden ($[Co(NH_3)_6](Cr(CN)_6)$, $[Co(NH_3)_6](Co(CN)_6)$, $[Co\cdot H_2O(NH_3)_5](Co(CN)_6)$, $[Co\cdot H_2O(NH_3)_5](Fe(CN)_6)$) fanden Hassel, Salvesen[237, 241]) übereinstimmende Krystallstruktur, nämlich als Elementarkörper ein Rhomboeder; Einzelheiten vgl. man bei den betreffenden Verbindungen.

Eine Besprechung der mitgeteilten Ergebnisse vom krystallographischen Standpunkt ist in den angeführten Abhandlungen zu finden.

Dichte und Volumen.

Für raumchemische Fragen sind die Kobaltiammine sehr geeignete Objekte wegen der leichten Austauschbarkeit der einzelnen Bestandteile.

Die Raumverminderung bei der Bildung der Kobaltiammine aus den Elementen ist von Ephraim, Schütz[213]) untersucht worden. Die aus den Dichten ermittelten Molekularräume sind in Tab. 2 zusammengestellt, die Dichten selbst sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Literatur S. 831.

Tab. 2. Mol.-Gew. und Mol.-Vol. von Kobaltiamminen[213]).

Kation	Chlorid		Bromid		Jodid	
	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.
$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$	267,5	156,7	400,9	171,3	541,9	205,6
$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]^{\cdots}$	268,5	154,1	401,9	177,1	542,9	201,3
$[Cl \cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	250,5	140,5	339,4	157,3	433,4	179,3
$[Br \cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	295,0	141,3	383,9	154,4	477,9	179,3
$[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	261,1	144,7	350,0	161,8	440,0	185,0
trans-$[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	233,5	125,5	277,9	129,7	324,9	138,7
trans-$[(NO_2)_2 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	254,6	136,5	299,0	144,5	246,0	147,6
cis-$[(NO_2)_2 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	254,6	134,5	299,0	138,1	246,0	151,0

Werden aus diesen Zahlen die Kontraktionen (Raum der Elemente — Raum der Verbindungen) berechnet, so ergibt sich, daß (mit wenigen Ausnahmen) die prozentische Kontraktion bei den Chloriden 63,2%, bei den Bromiden 60,3%, bei den Jodiden 55,7% beträgt. Demnach ist für die Größe der prozentischen Kontraktion das Anion maßgebend. Der Austausch von NH_3 durch H_2O, Cl, Br, J, NO_2 im Kern ändert dagegen an der Kontraktion nichts.

Von einem anderen Gesichtspunkt haben Biltz und Birk[185, 211, 212, 214, 215, 223, 479]) ihre Dichtemessungen betrachtet; sie prüften, ob die Molekularräume sich aus Rauminkrementen (Nullpunktsräumen) der Bestandteile additiv berechnen lassen. Ihre wichtigsten Ergebnisse (vgl. Biltz[F])) sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Molarräume von Amminen des Co^{II} und Co^{III}.
A = Mol.-Vol. von $[Co(NH_3)_6]X_2$ B = Mol.-Vol. von $[Co(NH_3)_6]X_3$.

X	A cm³	B cm³	Δ_{B-A}	X	A cm³	B cm³	Δ_{B-A}
Cl	156,9	156,4	— 0,5	BF_4	217	214	— 3
Br	171,6	171,3	— 0,3	$(C_{10}H_7SO_3)$*)	408,7	553,4	144,7
J	198,0	197,3	— 0,7	$^1/_2\ SO_4$	155,5	169,9	+ 14,4
NO_3	193,2	192,5	— 0,7	$^1/_2C_2O_4$	165,6	184,0	+ 18,4
ClO_4	225,4	224,4	— 1,0				
CNS	217,3	218,2	+ 0,9				

*) $(C_{10}H_8SO_3)$ = β-Naphthalinsulfosäure.

Tab. 4. Molarräume (Mol.-Vol.) verschiedener Kobaltiammine[212, 215]).

	Mol.-Vol. cm³	Δ		Mol.-Vol. cm_3	Δ
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	156,4		$[Co(NH_3)_6]NO_3)_3$	192,5	
$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Cl_3$	153,8	2,6	$[(NO_3)Co(NH_3)_5](NO_3)_2$	176,7	15,8
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$	151,2	2,6	$[(NO_3)_2Co(NH_3)_4](NO_3)$	161,4	15,3
$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$	149,1	2,1	$[(NO_3)_3Co(NH_3)_3]$	147,2	14,2
$[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$	140,4				
$[Cl \cdot Co(H_2O)(NH_3)_4]Cl_2$	137,8	2,6	$[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$	170,2	45,6
$[Cl \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]Cl_2$	134,9	2,9	$[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$	124,6	
$[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]Cl$	125,5				
$[Cl_2 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl$	122,9	2,6			
$[Cl_3Co(NH_3)_3]$	112,0				

Tab. 3 zeigt die überraschende Tatsache, daß einige Ammine des Co^{III}, $[Co^{III}(NH_3)_6]X_3$, mit entsprechenden Amminen von Co^{II}, $[Co^{II}(NH_3)_6]X_2$, „gleichräumig“ sind, so daß scheinbar das neuaufgenommene dritte Anion

keinen Raum beansprucht. Nach der Untersuchung der Krystallstrukturen von $[Co(NH_3)_6]J_2$ und $[Co(NH_3)_6]J_3$ (S. 647) ergibt sich jedoch [214, 223]), daß mit der Aufnahme des dritten Anions eine Verkleinerung des Abstandes Co–N von 2,5 Å auf 1,9 Å, d. h. eine Raumabnahme des $[Co(NH_3)_6]$-Komplexes verbunden ist. Die Gleichräumigkeit findet sich jedoch nur bei kleinen einwertigen Anionen; bei großen einwertigen (β-Naphthalinsulfosäure) und zweiwertigen Anionen (rechte Seite der Tab.) ist sie nicht vorhanden; bei diesen, sowie bei den Verbindungen von Tab. 4 sind die Molekularräume ungefähr additiv aus den Nullpunktsräumen (Rauminkrementen) der Bestandteile zusammengesetzt[211]). Aus der linken Seite von Tab. 4 sieht man z. B., daß der Ersatz von NH_3 durch H_2O überall eine Raumverkleinerung von etwa 2,6 cm³ hervorruft; aus der rechten Seite von Tab. 4 ergibt sich, daß beim Übergang der Luteoverbindung in die Nichtelektrolyte $[X_3Co(NH_3)_3]$ eine von der Natur des X unabhängige Raumverminderung ($\sim$ 45 cm³) eintritt, die aber viel geringer ist, als das sonst beobachtete normale Rauminkrement des NH_3 (18—20 cm³). Auch die Tab. 2 kann für derartige Betrachtungen herangezogen werden.

Magnetismus.

Die Theorie des magnetischen Verhaltens der Kobaltiammine ist bereits in diesem Band S. 57 und S. 67 entwickelt worden. Eine systematische Anwendung der Theorie auf die einzelnen Verbindungen ist bisher noch nicht erfolgt, nur so viel läßt sich sagen, daß der bei der weitaus größten Zahl der Kobaltiammine auftretende Diamagnetismus grundsätzlich durch die Theorie erklärbar ist.

Magnetische Untersuchungen an Kobaltiamminen sind durchgeführt worden von Feytis[112]), Rosenbohm[152]) (Zahlen z. T. korrigiert von Jackson[324, 325]), Cabrera[354])), Rây, Bahr[377]), Berkmann, Zocher[209]) und Welo[355]). Die Zahlenwerte werden bei den einzelnen Verbindungen mitgeteilt. Hier sollen nur einige allgemeine Ergebnisse (meist nach Rosenbohm[152])) besprochen werden.

Unter der großen Zahl der diamagnetischen (ein- und mehrkernigen) Kobaltiammine finden sich auch einige wenige sehr schwach paramagnetische; vielleicht sind bei diesen Verunreinigungen für die Abweichung von der Regel verantwortlich. Paramagnetisch sind auch alle Salze, die aus einem Co-haltigen Kationenkomplex und einem Cr-haltigen Anionenkomplex (oder umgekehrt) bestehen, z. B. $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; daß hier allein das Chrom den Paramagnetismus hervorruft, geht daraus hervor, daß analoge Salze mit Co im Kation und Anion z. B. $[Co\,pn_3][Co(CN)_6]$ diamagnetisch sind. Eine wirkliche Ausnahme scheint bei $[NO \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ vorzuliegen, für welches Rây, Bhar[377]) $\chi = +\,13{,}3 \cdot 10^{-6}$ fanden; hier dürfte das paramagnetische NO ausschlaggebend sein.

Vergleicht man den Diamagnetismus verschiedener Reihen, so zeigt sich, daß beim Übergang vom Hexammin über Pentammin und Tetrammin zum Triammin die absoluten Werte von Susceptibilität und Molekularmagnetismus $M\chi$ (= Mol.-Gew. χ) abnehmen; dies gilt für NH_3 und andere Ammine.

Isomerie macht sich magnetisch kaum bemerkbar; cis- und trans-Form haben denselben Magnetismus, ebenso die optischen Antipoden; dagegen weicht der Magnetismus des Racemats von dem der aktiven Verbindungen ab, meist ist er (absolut genommen) kleiner.

Literatur S. 831.

Der Molekularmagnetismus $M\chi$ der Kobaltiammine läßt sich additiv aus den Pascalschen Werten der Atommagnetismen (s. Rosenbohm[152]) berechnen, wenn für die verschiedenen Reihen der Kobaltiammine verschiedene Werte des Atommagnetismus von Co eingesetzt werden.

Absorption von Röntgenstrahlen.

Allgemeine Angaben über die Absorption von Röntgenstrahlen durch Kobaltverbindungen s. diesen Bd. S. 44.

Die K-Absorptionsgrenze des Kobalts liegt nach Messungen von de Boer[216]) bei allen Kobaltiamminen an derselben Stelle (1602, 2 XE).

Über die Lage der K-Absorptionsgrenze des Chlors in Kobaltiamminen sind von Stelling[229, 303, 469, 485]) ausgedehnte Untersuchungen ausgeführt worden. Bei Verbindungen, die nur ionisierbares Cl enthalten, tritt nur eine Kante (4385 XE) auf; wenn aber das Chlor im Komplex gebunden ist, so sind zwei Kanten vorhanden, die einen Abstand von etwa 7,5 bis 9 XE aufweisen. Für einen bestimmten Komplex bleibt bei Änderung des Anions die Kantenlage dieselbe; nur wenn Cl als Anion auftritt, wird die kürzerwellige Kante um etwa 1 XE nach längeren Wellen verschoben. Austausch von NH_3 gegen ein anderes Amin (en) ist bisweilen ohne Einfluß, macht bisweilen aber beide Kanten härter.

Beim Vergleich von cis- und trans-Verbindungen zeigen sich (in bestimmten Fällen) Unterschiede der Kantenlage, die vielleicht zur Konfigurationsbestimmung herangezogen werden können. Einige Messungsergebnisse sind in Tab. 5 mitgeteilt, die Zahlen lassen gewisse Regelmäßigkeiten der Kantenverschiebungen (z. B. auch für den Austausch von Substituenten) erkennen, doch sind die Unterschiede (im Vergleich zu den Meßfehlern) und die Zahl der Messungen zu gering, als daß man weitergehende Schlüsse über Abhängigkeit der Kantenlage von der Konstitution der Komplexe ziehen könnte.

Tab. 5. Grenzen des K-Röntgenabsorptionsspektrums[469]).

	Trans-Form		Cis-Form	
	λ_1 in XE	λ_2 in XE	λ_1 in XE	λ_2 in XE
$[Cl_2Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$	4392,0	4382,8	4390,2	4382,8
$[Cl_2Coen_2]NO_3$	91,5	83,2	90,6	82,9
$[Br \cdot Cl \cdot Coen_2]_2S_2O_6$	91,9	83,1	90,5	82,7
$[(NO_2)Cl \cdot Coen_2]NO_3$	90,1	82,9	89,8	81,5
$[(SCN)Cl \cdot Coen_2]SCN$	90,6	83,1	90,6*)	82,7*)
$[Cl \cdot Coen_2NH_3]S_2O_6$	90,6	83,2	90,6	82,9

*) Dieser Wert gilt für Dithionat.

Die Zahlenwerte für einzelne Verbindungen sind bei diesen angegeben.

Löslichkeit.

Quantitative Löslichkeitsangaben findet man in vielen Abhandlungen von Jörgensen, bisweilen auch bei Werner (z. B. [106])).

Systematische Löslichkeitsbestimmungen im Wasser sind ausgeführt von Ephraim[188]), Ephraim, Mosimann[181]), Ephraim, Flügel[200]), Brönsted[447, 492]), Brönsted, Petersen[163]). Brönsted[350]) hat auch mehrfach die Löslichkeit von Kobaltiamminen in Salzlösungen bestimmt.

Vergleicht man die Löslichkeiten, so findet man als einzige durchgreifende Regel, daß die Nichtelektrolyte $[X_3CoA_3]$ sehr geringe Löslichkeiten zeigen. Im

übrigen ergeben sich auf kleineren Teilgebieten mancherlei Regelmäßigkeiten, z. B. nimmt in der Reihe $[Co(NH_3)_6]$, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]$, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]$ die Löslichkeit bei fast allen Salzen stark zu, aber eine Übertragung solcher Regeln auf andere Gebiete ist nicht möglich. Die Faktoren, welche die Löslichkeit bestimmen, sind auch bei den Kobaltiamminen noch nicht ermittelt.

Elektrisches Leitvermögen der Lösungen.

Das elektrische Leitvermögen der Kobaltiamminlösungen ist vielfach bestimmt worden, nachdem durch grundlegende Untersuchungen von Werner, Miolati und Herty[25, 29, 37, 54]) der Nachweis erbracht war, daß aus dem Leitvermögen die Wertigkeit des Komplexions oder mit anderen Worten die Zahl der ionogen gebundenen Säurereste leicht ableitbar ist. Diese Tatsache ergibt sich z. B. aus der Darstellung in Fig. 176, welche zeigt, daß das Leitvermögen bei den verschiedenwertigen Ionen sehr große Unterschiede aufweist. Besonders beachtenswert für Konstitutionsbestimmungen ist das äußerst geringe Leit-

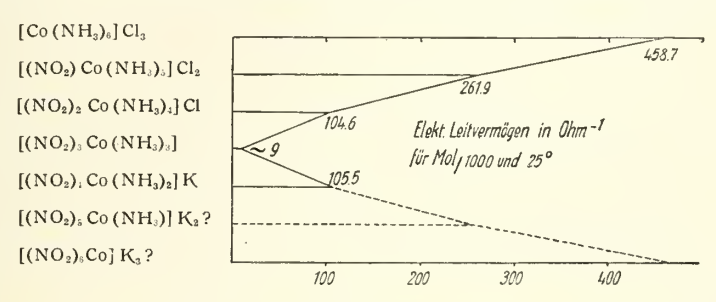


Fig. 176. Elektr. Leitvermögen verschiedenwertiger Kobaltiammine.

vermögen der Nichtelektrolyte $[X_3CoA_3]$. Es ist zu vermuten, daß aus den zahlreich vorhandenen Daten (s. unten) sich Regeln über die Änderung des Leitvermögens bei Austausch der Amino- und Acidogruppen werden ableiten lassen. Zusammenstellungen dieser Art liegen bisher kaum vor, und sie sind auch nicht ganz einfach zu gewinnen, weil meist die Messungen nicht bei übereinstimmenden Temperaturen und Konzentrationen ausgeführt sind. Einige wenige vergleichbare Daten seien hier mitgeteilt.

Tab. 6. Leitvermögen (μ) verschiedener Kobaltiammine (Verdünnung 1000 l/Mol; 25°)

	μ		μ
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	458,8	$[Cl\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$	277,7
$[Co\,en_3]Cl_3$	373,7	cis-$[Cl\cdot Co\,en_2\cdot NH_3]Cl_2$	245,0
cis-$[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3$	388,6	$[(NO_2)Co(NH_3)_5]Cl_2$	261,9
$[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$	418,0	$[ONO\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$	274,7
		$[(NO_3)Co(NH_3)_5]Cl_2$	277,8

Außer den bereits erwähnten Abhandlungen seien noch die folgenden genannt, die reichhaltige Angaben über das Leitvermögen enthalten: Harkins, Hall[142]), Lorenz, Posen[140]), Meyer, Moldenhauer[164]), Matsuno[170]), Dhar[123]), Shibata[364]), King[300, 437]), Duff[174]), Tschugaeff[75, 79, 84, 95]).

Für die *elektrolytische Beweglichkeit* (l_k) einiger Kobaltiamminkomplexe (berechnet aus dem Leitvermögen bei großer Verdünnung) haben Lamb, Yngve[162]) die folgende Zusammenstellung gegeben:

Literatur S. 831.

	lk (0°)	lk (25°)		lk (0°)	lk (25°)
$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$	167,0	327,0			
$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]^{\cdots}$	160,0	314,0	$[Coen_3]^{\cdots}$	108,6	205,5
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdots}$	154,0	300,0	$[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdots}$	115,0	219,0
1,2-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	18,1	36,3	$[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	16,8	33,8
1,6-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	17,9	36,1	$[(NO_2)_2Co(H_2O)(NH_3)_3]^{\cdot}$	29,5	59,6

Optische Eigenschaften der Lösungen.

Farbe und Lichtabsorption. Die Kobaltiammine sind im festen Zustand und in Lösung alle farbig; die Mannigfaltigkeit der Färbungen ist überaus groß.

Bereits bei flüchtiger Betrachtung erkennt man, daß zwischen *Farbe* und Zusammensetzung enge Beziehungen bestehen, z. B. sind durchweg alle Salze desselben Kations mit verschiedenen (farblosen) Anionen ungefähr gleichfarbig, wenn man die durch Größe und Ausbildung der Krystalle bedingten Unterschiede berücksichtigt. Der Ersatz von NH_3 durch Äthylendiamin oder andere Amine, pflegt wesentliche Farbänderungen nicht hervorzurufen, dagegen verursacht Austausch von NH_3 gegen H_2O Farbvertiefung. Eintritt ionogener Gruppen in den Kern pflegt starke individuelle Farbänderungen hervorzurufen usw.

Genauere Aussagen über den Zusammenhang von Farbe und Zusammensetzung sind natürlich erst möglich, wenn das *Absorptionsspektrum* bestimmt wird. Die Spektra fester Salze sind kaum bekannt, dagegen ist die Lichtabsorption von Lösungen häufig bestimmt worden; ein Vergleich der verschiedenen Messungen ist vielfach aber nicht ohne weiteres möglich, weil z. T. die untersuchten Spektralgebiete sich nicht decken, und weil die Messungen z. T. als „Molekularvibrationskurven“*), z. T. als „Absorptionskurven“**) wiedergegeben sind.

Beide Darstellungen ergeben zwar Maxima und Minima der Absorption, die erste aber den Betrag der Absorption nur mit willkürlichen Annahmen.

Molekularvibrationskurven sind ermittelt von Angerstein[136]), Fischlin[338]), Gordienko[119]), Hantzsch[100]), Ley, Winkler[113]), Lifschitz, Rosenbohm[153]), Matsuno[170, 323, 351]), Piutti[116]), Schleicher[347]), Shibata[317, 364]), Shibata, Maruki[150]), Shibata, Urbain[125]), Tschugaeff, Glebko[130]), Wilbuschewitsch[316]). *Absorptionskoeffizienten* haben bestimmt: Chatelet-Lavollay[286]), Colmar, Schwartz[304]), Luther, Nikolopulos[126]), Samuel und Mitarbeiter[291, 379, 475]), Uspensky, Tschibisoff[230, 231, 232]), Valla[105]). — Von Ernsberger, Brode[489]) sind die Absorptionsspektra verschiedener 1,2- und 1,6-$[Cl_2Coen_2]$-salze gemessen und in Einzelbanden zerlegt worden.

Die Messungsergebnisse sind bei den wichtigeren Verbindungen mitgeteilt; die Angabe der Zahlen ist jedoch in den nicht sehr seltenen Fällen überflüssig, bei denen eine mehr oder weniger schnell ablaufende Umwandlung des Komplexes in der Lösung stattfindet.

In den oben genannten Abhandlungen ist vielfach versucht worden, die Absorptionsspektra miteinander in Beziehung zu setzen, insbesondere die Änderung der Spektra bei Austausch der Liganden festzustellen. Als allgemeine

*) Abscisse: λ (mμ) oder ν (cm^{-1}); Ordinate: Schichtdicken der 0,0001 m-Lösung in mm, die eben die Auslöschung des Lichtes der betreffenden Wellenlänge bewirken; diese Darstellung ist nur halbquantitativ und von den Versuchsbedingungen abhängig.

**) Abscisse: λ oder ν; Ordinate: Absorptionskoeffizient A definiert durch $I/I_0 = 10^{-Acd}$ (I_0, I = eintretendes und durchgelassenes Licht, c = Mol/l, d = Schichtdicke in cm).

Literatur S. 831.

Regel hat sich ergeben, daß eine Änderung des (farblosen) Anions nur im ultravioletten Gebiet einen kleinen Einfluß auf die Absorption ausübt. Austausch von NH_3 durch andere Ammine läßt gleichfalls das Spektrum ungeändert, dagegen ruft der Ersatz von NH_3 durch H_2O oder negative Liganden deutliche Verschiebungen der Maxima (meist nach dem Rot) hervor. Die Zusammenstellung einiger Werte für wichtige Verbindung in Tab. 7 läßt diese Beziehungen erkennen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Streuung der Zahlen verschiedener Beobachter oft recht erheblich wird; auch ist die Lage der Maxima allein ohne Rücksicht auf den Betrag der Absorption zum Vergleich der Absorptionsspektra unzureichend.

Tab. 7. Absorptionsmaxima (λ mμ) von Kobaltiamminen.
(2 durch / getrennte Zahlen geben die Grenzen der Literaturwerte an. Durch ..... werden die einzelnen Banden getrennt. — ∼ = Spektralgebiet nicht untersucht. — + = Bande ohne Angabe des Max. festgestellt.)

Verbindung	Maxima
$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$	484/476...347/333
$[Co\,en_2(NH_3)_2]^{\cdots}$	470 ... 335
$[Co\,en_3]^{\cdots}$	476/467...347/336
$[Co\,py\,en_2NH_3]^{\cdots}$	470 ... 335
$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{\cdots}$	512/470...357/345
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdots}$	530/502... 357
$[Cl\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	520 ...357/345
$[Cl\cdot Co\,en_2(NH_3)]^{\cdot\cdot}$	520 ... 365
$[Cl\cdot Co(H_2O)(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$	534 ... 380
$[Br\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	480 ... ∼
$[Br\cdot Co\,en_2\cdot NH_3]^{\cdot\cdot}$ cis	535/500... ∼
$[Br\cdot Co\cdot H_2O\cdot en_2]^{\cdot\cdot}$	535 ... —
$[J\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	613 ... 380 +
$[(NO_2)Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	502/463...345/310...259
$[(NO_3)Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	484 ... ∼
$[SCN\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$	512/500...298/295

Der Wert solcher Betrachtungen erscheint gemindert, wenn man die Ergebnisse der *Messungen an Isomeren* heranzieht; während optische Antipoden übereinstimmende Absorptionsspektra zeigen, liegen die Verhältnisse bei den cis-trans-Isomeren völlig unübersichtlich. In Tab. 8 sind die Absorptionsmaxima für einige wichtige cis-trans-Kobaltiammine zusammengestellt.

Tab. 8. Absorptionsmaxima von cis-trans-Isomeren.
(Bezeichnungen s. Tab. 7.)

Verbindung	Maxima
cis-$[Cl_2\cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	540/530 .. ∼ .. ∼
trans-$[Cl_2\cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	640 ..470.. ∼
cis-$[Cl_2\cdot Co\,en_2]^{\cdot}$	530 ..390..300
trans-$[Cl_2\cdot Co\,en_2]^{\cdot}$	620 ..460..300
cis-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	454 . 327 . —
trans-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$	454/445 . 349/339 . 250
cis-$[(NO_2)_2Co\,en_2]^{\cdot}$	445 . 320 . +
trans-$[(NO_2)_2Co\,en_2]^{\cdot}$	445 . 340 . 240

Man sieht, daß bei den Dichloroverbindungen die Lage der Maxima im sichtbaren Gebiet stark verschieden ist, während bei den Dinitroverbindungen die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet übereinstimmt.

Ramanspektrum. Ramanlinien sind bei $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ von Bose, Datta[284]) gemessen worden.

Chemisches Verhalten.

Dissociation. Gefrierpunktsbestimmungen liegen vor von Petersen[24]), Werner, Herty[54]), Harkins, Hall, Roberts[142]). — Die Abhandlungen, die die zur Berechnung der Dissociation geeigneten Werte des Leitvermögens enthalten, sind bereits oben angegeben.

Gleichgewichte und Umwandlungsgeschwindigkeiten von Kobaltiamminen wurden bestimmt von Lamb, Marden[104]), Matsuno[352]), Benrath[238]), Brönsted u. Mitarb.[239, 285, 439]), Uspensky, Tschibisoff[230, 231, 232]). Die Ergebnisse sind bei den einzelnen Verbindungen mitgeteilt.

Photochemischer Zerfall im ultravioletten Licht wurde von Schwarz, Weiß[207]), Schwarz, Tede[227]) untersucht. Der *adsorptive Zerfall* ist von

Literatur S. 831.

Schwarz, Krönig[193]) und Schilow, Nekrassow[208]) untersucht worden; Ergebnisse im Text.

Austausch von ^1H gegen $D(^2H)$ bei Einwirkung von D_2O aut Kobaltiammine ist von Bankowski[493]) sowohl in H_2O- wie NH_3-gruppen der Komplexe festgestellt worden.

Systematik.

Um das Auffinden einer bestimmten Verbindung zu erleichtern, sind bei der bunten Mannigfaltigkeit der Kobaltiammine eine streng systematische Anordnung der Komplexe und konsequente Benennung und Formelschreibung unerläßlich. Die zu diesem Zwecke befolgten Prinzipien sind:

1. Zuletzt im Namen des Komplexes kommt der Name des Metalles, d. h. das Wort Kobalt.

2. Vor dem Wort Kobalt, von rechts nach links gelesen, kommen die übrigen Bestandteile in folgender Ordnung:

Ammoniak, Hydroxylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Äthylamin, Allylamin, Diaminobutan, Diaminopentan, Diaminocyklopentan, Triaminopropan, Trimethylendiamin, Triaminoäthylamin, Anilin, Toluidin, Benzylamin, Phenylendiamin, Pyridin, Phenanthrolin.

Glycin, Sarkosin, Acetylaceton, Propionylaceton, Benzhydroxam, Benziloxim, Pyridyl-pyrrol, Methyl-α-pyridylketoxim, Päonol, Monomethylglyoxim, Dimethylglyoxim, Methyläthylglyoxim. (Die Verbindungen dieses Absatzes sind zugleich Acidogruppen!)

Wasser (Aquo).

Acidogruppen der siebenten Gruppe des periodischen Systems (Fluor, Chlor, Brom, Jod).

Acidogruppen der sechsten Gruppe des periodischen Systems (Hydroxo, Sulfito, Sulfato, Thiosulfato, Dithionato, Selenito, Selenato, Chromato, Bichromato, Molybdato, Bimolybdato).

Acidogruppen der fünften Gruppe des periodischen Systems (Acido, Nitroso, Nitro, Nitrito, Nitrato, Phosphato).

Acidogruppen der vierten Gruppe des periodischen Systems (Cyano, Isorhodanato, Bicarbonato, Acetato, Propionato, Nitrophenolato, Pikrato, Carbonato, Oxalato, Malonato, Sulfonyldiacetato, Salicylato, eine Reihe von zweibasischen Säureanionen, wie Succinato, Maleinato usw.).

Acidogruppen der dritten Gruppe des periodischen Systems (Metaborato).

Beispiel. Ein Komplex, der 1 Cl, 1 Br, 1 NH_3, 1 H_2O und 1 Äthylendiamin enthält, wird Bromo-chloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti- genannt. Man sucht die Verbindung unter den einwertigen Kationen 2-Acido-4-Ammin- auf und zwar bei den Bromo (nicht Chloro)-Verbindungen.

3. Die Anionen der Salze werden in derselben Ordnung wie die Acidogruppen genommen.

4. In den Formeln wird dieselbe Ordnung der Liganden eingehalten; doch wird das Co zwischen die Acido- und die Neutralgruppen gesetzt. Die als „innere Komplexbildner“ wirksamen Zwitterbestandteile werden dabei als Acidogruppen gerechnet und werden vor das Kobaltatom gestellt.

Die Hauptgruppen der Kobaltiammine sind:

A. Einkernige Kobaltiammine, die im Komplex ein Kobaltatom enthalten.

B. Mehrkernige Kobaltiammine, die im Komplex zwei oder mehr Kobaltatome enthalten.

Die nähere Einteilung ist aus dem Inhaltsverzeichnis zu ersehen.

Einkernige Kobaltiammine.

Salze der dreiwertigen Kationen $[CoA_6]^{3+}$.

Ammoniak- und Hydroxylaminverbindungen.

Hexammin-kobalti-salze, $[Co(NH_3)_6]X_3$.

(Luteokobaltisalze.)

Übersicht.

Die Hexamminverbindungen sind die Prototypen aller Kobaltiammine; durch Ersatz der Ammoniakmolekeln durch andere Neutralmolekeln oder Ionen entsteht die große Mannigfaltigkeit der Kobaltiake.

Die Hexamminsalze sind von Genth[1]), Gibbs und Genth[2]) sowie Frémy[343]) entdeckt und von diesem wegen der charakteristischen gelben Farbe Luteokobaltsalze genannt worden.

Zu ihrer ***Darstellung*** ist eine große Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden. Sie beruhen alle auf der Tatsache, daß bei der Oxydation eines Kobalt(2)-salzes in Gegenwart von Ammoniak der Hexamminkomplex das einzige stabile Endprodukt ist, während die ammoniakärmeren Komplexe metastabile Zwischenzustände darstellen[266]). Dieser Endzustand wird ohne besondere Maßregeln nur sehr langsam erreicht, und die Darstellungsmethoden entsprechen daher ebenso vielen Bestrebungen, den Vorgang zu beschleunigen. Man nähert sich diesem Ziele durch Anwendung hoher Temperatur, hoher Ammoniakkonzentration und hohen Oxydationspotentials. Immer wird konzentrierte Ammoniaklösung verwendet; um den Ammoniakdruck noch mehr zu steigern, arbeitet man nach dem Vorschlag von Mills[356]) (von Jörgensen aufgenommen[45])) im Autoklav bei 100° oder noch höherer Temperatur[177]). Das klassische Oxydationsmittel ist Luft, die durch die ammoniakalische Lösung geleitet wird. Im Autoklav muß die Luft von anderen Oxydationsmitteln ersetzt werden; Verwendung, auch bei Atmosphärendruck, fanden Kaliumpermanganat[356]), Chlor und Hypochlorit[357]), Bleidioxyd[358, 58]), Wasserstoffperoxyd[359, 177]), Persulfat[45]) und andere.

Gegebenerweise können auch fertiggebildete, ammoniakärmere Kobaltikomplexe als Ausgangsmaterial benutzt werden. Gewöhnlich wird hierzu das Chloro-pentammin-kobalti-chlorid genommen (vgl. die einzelnen Salze).

Eigenschaften. Die Hexammine sind gelb, braungelb bis braun. Die *Lichtabsorption* der wäßrigen Lösungen, die von farblosen Anionen unabhängig ist, wurde von mehreren Forschern gemessen[119, 126, 153, 125, 256, 286]). Übereinstimmend sind zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda = 480{,}0\ m\mu$ und $\lambda = 340{,}0\ m\mu$, Minima bei $\lambda = 390{,}0$ und $285{,}0\ m\mu$ beobachtet worden. Der Absorptions-

Literatur S. 831.

koeffizient im kurzwelligen Maximum ist gleich 0,0265 l/g·mm[286]); vgl. die Einzelsalze.

Hexammin-kobalti-salze mit kleinem, einwertigem Anion sind mit den entsprechenden Hexammin-kobalto-salzen gleichräumig, d. h. haben dasselbe *Molekularvolumen*[211, 214]). Die Ursache ist eine Verminderung des Ammoniakvolumens bei der Addition des dritten Anions; im Krystallgitter (vgl. S. 647) macht sich diese Kontraktion kenntlich durch einen von 2,5 ÅE im Kobaltokomplex auf 1,9 ÅE im Kobaltikomplex verminderten Abstand zwischen Kobaltatom und den Stickstoffatomen[223]).

Auch im *Magnetismus* weichen die Kobaltihexammine von den Normalsalzen ab, indem jene diamagnetisch, diese paramagnetisch sind. Es hängt dies mit der „effektiven Atomnummer" der Komplexe zusammen, vgl. „Einleitung" S. 637. Die effektive Atomnummer eines Hexammin-kobalti-salzes beträgt 27 + 12 — 3 = 36 = Atomnummer des Kryptons. Die Atomnummer von Hexammin-kobalto-chlorid aber ist: 27 + 12 - 2 = 37. Durch die symmetrische Edelgaskonfiguration wird erstens der Diamagnetismus bedingt, ferner die Verkleinerung des Abstandes Co - N, die kleinere Raumbeanspruchung des Ammoniaks und die allgemeine Verfestigung des Komplexes gegenüber den unsymmetrischen, infolgedessen paramagnetischen, volumadditiven, chemisch weniger stabilen Kobalto-amminen[214]).

Gefrierpunktserniedrigung und *Leitfähigkeit* der wäßrigen Lösungen der Salze ist mehrfach untersucht worden. Die Werte sind mit der Annahme eines 4-ionigen starken Elektrolyten im Einklang. Die elektrolytische Beweglichkeit des Kations ist bei 0° = 167,0, bei 25° = 327 Ohm^{-1}[162]).

Ionenreaktionen. Die wäßrigen Lösungen geben mit verd. HNO_3, konz. HCl und HBr, sowie mit C_2O_4'', P_2O_7'''', CrO_4'', Cr_2O_7'', $Fe(CN)_6'''$, $Co(CN)_6'''$, $Cr(CN)_6'''$, $AuCl_4'$ gelbe oder chamoisfarbige Niederschläge. Besonders charakteristisch sind die Reaktionen mit HNO_3, P_2O_7'''' und $SO_4'' + PtCl_6''$[17, 45]).

Die *Beständigkeit* des Hexamminkomplexes ist sehr groß. Außer durch qualitative Erfahrungen über das Verhalten der Salze gegen Reagentien und bei Temperaturerhöhung, ist die Stabilität durch Messungen der $Co^{\cdots}$-ionenkonzentrationen in Lösungen von Hexammin-salzen quantitativ noch einleuchtender bestätigt worden[160]). Aus dem Normalpotential der Umladungsreaktion $Co^{3+} \rightleftarrows Co^{2+}$, das gleich 1,817 Volt ist (s. S. 151), und demselben Potential in einer 0,077-molaren Lösung von Hexamminchlorid, 0,1558 Volt, wird eine $Co^{\cdots}$-ionenkonzentration in der letzten Lösung $= 52 \cdot 10^{-40}$, in 1-molarer Lösung $= 6{,}8 \cdot 10^{-38}$ berechnet.

Der *thermische Abbau* der Kobaltiammine zeigt einen von dem Abbau der Ammoniakverbindungen von „Normaltypus"[214]), z. B. $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ ganz verschiedenen Verlauf[124]). Bei der Erhitzung wird in beiden Fällen Ammoniak abgegeben; die Kobaltisalze erleiden aber gleichzeitig eine durchgreifende Zersetzung unter Reduktion; Gleichgewichtszustände treten nicht auf. Trotz dieser Beständigkeit kann schon bei Raumtemperatur in Luteosalzlösungen durch Katalysatoren (SiO_2-gel, Kohle) ein Abbau zu ammoniakärmeren Amminen oder auch völliger Zerfall hervorgerufen werden, wobei NH_3 und Kobaltoxyd an der Kohle adsorbiert werden[193, 208]).

Salze von $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$

Fluorid, $[Co(NH_3)_6]F_3$. Wird aus dem Chlorid durch HF[74]) besser durch genaues Neutralisieren von Hydroxyd mit HF erhalten[211]). Gelbe, prismatische

Krystalle, in kaltem Wasser wenig löslich, in Säuren fast unlöslich[74]). D $^{25}/_4$ = 1,706, Mol.-Vol. 127,9[211]).

Saure **Fluoride**, $[Co(NH_3)_6]F_3 \cdot 3\,HF$, aus dem Hexammincarbonat mit überschüssiger HF oder aus dem Chlorid mit AgF in HF-lösung. Orangegelbe, leichtlösliche Krystalle, die bei 105° 3 HF verlieren. Die Leitfähigkeit ist bestimmt worden[310]).

$[Co(NH_3)]F_3 \cdot 6\,HF$ wird aus neutralem Fluorid mit großem Überschuß HF erhalten. D $^{25}/_4$ = 1,938, Mol.-Vol. 174,5. Sehr wenig löslich[211]).

Fluorid-chlorid, $[Co(NH_3)_6]FCl_2$, wird zuerst aus Chlorid + HF erhalten. Ledergelbe, prismatische Krystalle, in Wasser fast unslöslich[74]).

Chlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. ***Darstellung.*** Allgemeine Verfahren, die von Co^{II}-salzen ausgehen, aber kein reines Produkt liefern, sind bereits oben (S. 643) beschrieben. Eine zweckmäßige Arbeitsweise gibt Biltz[124]) an: 100 g Kobaltchloridhydrat + 30 g NH_4Cl in konz. Lösung werden mit ammoniakalischer Lösung von 63,5 g AgCl versetzt und bei 40° 24 St. sich selbst überlassen. Das neben Ag abgeschiedene $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ wird bei 25° gelöst, bei 80° mit konz. HCl versetzt und gekühlt, worauf Krystallisation eintritt. — Aus Luteonitat (s. S. 650) gewinnt man das Chlorid durch Abdampfen mit HCl (Jörgensen[17])). — Aus käuflichem $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ stellt Jörgensen[45]) Luteochlorid her, indem er 10 g des Salzes + 8 g NH_4Cl in 100 ccm NH_3-lösung (20%) 5 St. in der Druckflasche bei 100° erhitzt und durch geeignete Weiterbehandlung Reste fremder Kobaltammine entfernt (vgl. [142])).

Eigenschaften. Das Salz bildet weinrote oder bräunlichrote, monokline Krystalle mit a:b:c = 0,9880:1:0,6501; β = 88° 40,6′[66]).

Dichte: D 15° = 1,704[66]); D 20° = 1,7098[141]); D $^{25}/_4$ = 1,710, Mol.-Vol. = 156,4[185]); D $^{25}/_4$ = 1,707, Mol.-Vol. = 156,7[213]).

Das *K-Röntgenabsorptionsspektrum* zeigt eine Absorptionskante bei 4385,6 XE[229]).

Die *magnet. Suscept.* beträgt $\chi \cdot 10^6 = -0{,}376$[152]); $-0{,}38$[112]); $-0{,}47$[209]).

*Raman*linien sind von Bose und Datta[284]) aufgenommen worden.

Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,152 Mol/1000 g Lsg.[442]); bei 10,5°: 0,206 Mol/1000 g Lsg.[311]); bei 18°: 0,20 Mol/l[181]); bei 20°: 0,26 Mol/l[163]); bei 46,6°: 0,424 Mol/1000 g Lsg.[442]).

Dichte der Lösung s. Tab. 9.

Die *Gefrierpunktserniedrigung* ist von Werner und Herty[54]) und von Harkins, Hall und Roberts[142]) bestimmt worden. Letztere Werte sind hier angeführt:

Äquiv./l × 10³ = N	5	10	20	30
Δt/N	6,527	6,317	6,085	5,741
i = 1 + (n − 1)α	3,513	3,399	3,275	3,089
i (La(NO₃)₃)	3,666	3,562	3,429	3,261
α (kryoskop.) %	83,8	80,0	75,8	69,6
α (Leitfähigk.) %	82,8	78,7	73,6	65,2

Für die *Lichtabsorption* der Lösung fanden Luther, Nikolopulos[126]) bei 484 mμ (dicht beim Maximum) den Absorptionskoeff. A = 48,1; nach Gordienko[119]) liegen Absorptionsmaxima bei 482 und 340 mμ, nach Shibata[317]) bei 476 und 333 mμ; nach Samuel[475]) bei 482 und 347 mμ. Es besteht große Ähnlichkeit der Absorption mit $[Co\,en_3]^{\cdots}$ wie die Fig. 177 nach Beyer[481]) zeigt, der auch die Werte des Absorptionskoefficienten zu entnehmen sind.

Tab. 9. *Äquivalentleitvermögen* bei 0° und 25° in Ohm^{-1} nach [142]).

Äquiv./l × 10^3	l/Äquiv.	Λ (0°)	Λ (25°)	$D^{25}/_4$
110,7	9,034	56,09	101,3	1,0022
77,22	12,95	58,90	109,2	1,0003
52,93	18,89	63,27	117,2	0,99955
20,15	49,62	69,8	130,2	0,99775
2,032	492,2	85,7	160,0	0,99720
0,4315	2317	91,0	172	

Andere Bestimmungen des Leitvermögens bei [29, 140]).

Beweglichkeit des Kations s. S. 647. Die *Überführungszahl* des Anions bei 17° ist 0,810 bei Annahme einer Dissoziation in 4 Ionen [140]). Allgemeines chemisches Verhalten und Reaktionen s. S. 644.

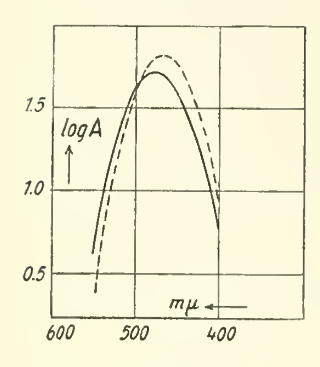


Fig. 177.
Absorptionskoeffizienten von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ——— und $[Co\,en_3]Cl_3$ - - - - - -

Die Wirkung der verdünnten Lösungen des Salzes auf Sole von Serum- und Ovalbumin ist von Ito [312]) untersucht worden. Sehr kleine Salzkonzentrationen entladen die negativ geladenen Partikeln, größere laden sie um. Die Fällungswirkung auf As_2S_3-Sole ist von ähnlicher Größe wie bei anderen dreiwertigen Kationen [114]).

Hexammin-chlorid addiert bei tiefer Temperatur $6\,NH_3$; die Substanz gibt bei −23° $3\,NH_3$ ab. Zwischen −12° und −6° liegt eine Reihe fester Lösungen mit $3-2\,NH_3$ vor. Das Diammin zerfällt bei −6° in ein Monoammin, das seinerseits bis +24,5° beständig ist [204]).

Doppelsalze s. unten S. 651.

Chlorit, $[Co(NH_3)_6](ClO_2)_3 \cdot 1\,H_2O$. Man setzt Hexammin-chlorid mit Silberchlorit um und fällt das Filtrat vom Chlorsilber mit Alkohol. Orangegelbe, leichtlösliche Nadeln, die beim Schlag explodieren [190]).

Chlorat, $[Co(NH_3)_6](ClO_3)_3$, wird durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobalt(2)-chlorat oder durch Umsetzen von Hexammin-chlorid mit Silberchlorat dargestellt. Gelbe, explosive Nadeln [101]). Löslichkeit in Wasser bei 18° = 0,215 Mol/l [181]).

Perchlorat, $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ (1 H_2O), ist von Alvisi [59]), später von Salvadori [101]) und anderen [211, 357]) erhalten worden: durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltperchloratlösung, durch Umsetzung von Hexammin-chlorid mit Silberperchlorat und durch Abrauchen von Hexammin-chlorid mit Perchlorsäure. Die goldgelben Krystalle sind regulär-hexakisoktaedrisch [66, 476]). Die Gitterstruktur ist von Wyckoff, Hendricks, McCutcheon [235]), Hassel und Bödtker Naess [241]) bestimmt worden. Übereinstimmend wird gefunden, daß der Elementarkubus mit 4 Molekeln die Gitterkonstante 11,39 Å hat. Präzisionsbestimmungen von Hassel, Kringstad [307]) haben die Gitterkonstante A = 11,384 ± 0,001 ÅE und eine berechnete Dichte = 2,055 gegeben. Experimentell ist $D\,^{25}/_4$ = 2,048, Mol.-Vol. = 224,4 gefunden worden [211]).

Die Löslichkeit in Wasser von 18° ist = 0,013 Mol/l [181]).

Chlorid-perchlorat, $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2 \cdot Cl$ (Alvisi [59])). Die goldgelben Krystalle sind trigonal-skalenoedrisch, a:c = 1:1,9300 (Bravaissche Symbole), (Jaeger [66])).

Bromid, $[Co(NH_3)_6]Br_3$, wird aus dem Chlorid oder Hydroxyd mit Bromwasserstoffsäure gefällt[17, 124]). *Dichte* $D\ ^{25}/_4 = 2,340$, das Mol.-Vol. 171,3[185]), vgl. auch [213]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0,322 \times 10^{-6}$ [152]). *Löslichkeit* in Wasser von $18^0 = 0,040$ Mol/l[181]). Die Löslichkeit in methylalkoholischen Lösungen von Kaliumrhodanid ist von Williams bestimmt worden[313]).

Die *Lichtabsorption* der Lösung stimmt mit der des Chlorides weitgehend überein. Gefunden wurde der mol. Absorptionskoeff. A = 59,3 bei 470 mμ (nahe am Maximum[126])). Absorptionsmaxima liegen bei 468 und 350[119]), bei 476 und 351 mμ[153]). Vgl. Chlorid.

Die *elektr. Leitfähigkeit* der wäßrigen Lösungen ist von Werner und Miolati[25]) und von Lamb und Yngve[162]) bestimmt worden. Letztere geben folgende Werte bei 0 und 25⁰ an:

$Mol/l \times 10^3$ =	33,23	6,662	1,336	0,2678	0
l/Mol =	30,10	150,1	748,5	3734	∞
$\mu (0^0) (Ohm^{-1})$ =	174,1	215,2	253,7	272,1	(297,1)
$\alpha (0^0)$ % =	58,6	72,5	85,4	91,6	
$\mu (25^0) (Ohm^{-1})$ =	319,1	397,0	461,9	502,5	(553,5)
$\alpha (25^0)$ % =	57,6	77,1	83,4	90,6	

Hieraus wird die *Beweglichkeit* des Kations bei 0^0 zu 167,0, bei 25^0 zu 327,0 bei der Konzentration Null berechnet.

Das Salz addiert bei tiefen Temperaturen Ammoniak[204]). Zwischen -20^0 und -3^0 ist ein Triammin beständig, von -3^0 bis $+4,5^0$ ein Monoammin.

Doppelsalze s. S. 651.

Jodid, $[Co(NH_3)_6]J_3$. Das am besten aus Hydroxyd + HJ hergestellte Salz bildet orange[17]) oder granatrote, regulär-hexakisoktaedrische Krystalle[66]). Der flächenzentrierte Elementarkubus enthält 4 Molekeln; die Gitterkonstante beträgt 10,9[223]), 10,88[235]), 10,81 ÅE[241]). Die Lagen der Atomschwerpunkte sind von Wyckoff, McCutcheon[235]) genau angegeben. Das Raumgitter ist nach Meisel, Tiedje[223]) in Fig. 178 dargestellt, während Fig. 179 den Bau der Einzelmolekel erkennen läßt. Zum Vergleich ist in Fig. 180 der Bau der $[Co(NH_3)_6]J_2$-molekel beigefügt. Beachtenswert ist das Auftreten von 2 Arten Jodatomen (J_α, J_β), die sich durch ihren Abstand vom Co unterscheiden: $Co - J_\alpha = 4,7$ Å, $Co - J_\beta = 5,45$ Å.

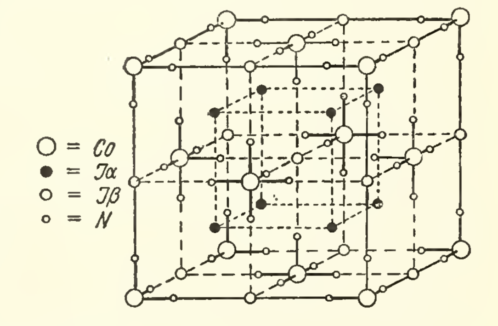


Fig. 178. Raumgitter von $[Co(NH_3)_6]J_3$.

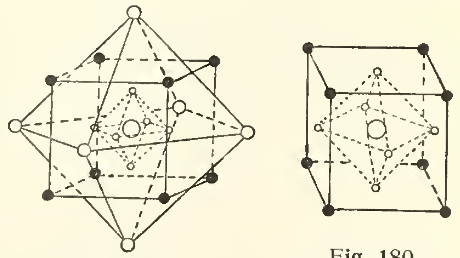


Fig. 179. $[Co^{III}(NH_3)_6]J_3$-molekel.

Fig. 180. $[Co^{II}(NH_3)_6]J_2$-molekel.

Dichte: $D\ 15^0 = 2,526$[66]); $D\ 25^0 = 2,636$, Mol.-Vol. = 205,6[213]); $D\ ^{25}/_4 = 2,746$[185]).

Magnet. Suscept. $\chi = -0,323 \times 10^{-6}$ [152]); vgl. [324, 325]).

Löslichkeit bei 18^0: 0,015 Mol/l[181]).

Bei tiefer Temperatur wird Ammoniak addiert[204]). Bis zu $-15{,}5^0$ werden 10 NH_3 addiert, zwischen $-15{,}5^0$ und $+14^0$ 3 NH_3, zwischen $+14^0$ und $+45^0$ 1 NH_3.

Doppelsalze s. S. 651.

Jodat, $[Co(NH_3)_6](JO_3)_3$. Löslichkeitsbestimmungen an diesem Salze sind ein Hilfsmittel bei der experimentellen Prüfung der neueren Theorien der Lösungen gewesen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 0°: 0,00181, bei 20°: 0,00458 Mol/l[163]), bei 25°: 0,005270 Mol/l[271]). Die Löslichkeit in äthylalkoholischen Lösungen von Natriumchlorid ist von Hansen, Williams bestimmt worden[271]).

Rhodanid, $[Co(NH_3)_6](SCN)_3$, aus Sulfat und $Ba(CNS)_2$; orange Täfelchen[443]); D(−32°) = 1,537, Mol.-Vol. = 218,2[211]).

Selenocyanid-chlorid, $[Co(NH_3)_6]SeCN{\cdot}Cl_2$ ist von Spacu, Macarovici isoliert worden[295]).

Azid $[Co(NH_3)_6](N_3)_3$, aus Sulfat + $Ba(N_3)_2$, gelbes Krystallpulver, explodiert bei Erhitzen; leicht lösl.[455]).

Hydroxyd, $[Co(NH_3)_6](OH)_3$, wird als eine gelbe, stark basische Flüssigkeit erhalten, wenn eine Lösung von Hexammin-chlorid mit Silberoxyd behandelt wird[3, 343]). In fester Form ist die Verbindung nicht bekannt. Als Base ist sie mit den Alkalien an Stärke vergleichbar. Leitfähigkeit μ und Dissociation α sind von Lamb und Yngve[162]) gemessen worden:

Mol/l × 10³	=	33,23	6,662	1,336	0,2678	0
l/Mol	=	30,10	150,1	748,5	3734	∞
μ (0°) (Ohm⁻¹)	=	347,5	396,9	431,1	469,0	(482,0)
α (0°) %	=	72,2	82,4	89,5	97,4	
μ (25°) (Ohm⁻¹)	=	591,3	675,3	739,0	843,0	(901,0)
α (25°) %	=	65,5	74,8	81,8	93,4	

Sulfat, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5(4)H_2O$, wird durch Neutralisation der Base mit Schwefelsäure[17]) oder beim Versetzen der Lösung des sauren Sulfates (s. unten) mit Alkohol erhalten[45]); vgl. [3, 357]). Das Salz bildet dunkelgelbe, monoklin-prismatische Krystalle mit a:b:c = 1,123:1:1,414; β = 90°18′ [58, 66]). Das Pentahydrat gibt bei einem Wasserdampfdruck von etwa 14 mm 1 H_2O, bei einem Druck < 7 mm 3 H_2O ab[196]). — Dichte des Anhydrids: $D^{25}/_4$ = 1,797, Mol.-Vol. = 339,8[211]). *Die magn. Suscept.* beträgt $\chi = -0.315 \cdot 10^{-6}$ [112])

Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,0090 Mol/l[163]); bei 18°: 0,015 Mol/l[188, 181]); bei 20°: 0,020 Mol/l[163]); bei 25°: 0,056 Mol/l[198]); bei 35°: 0,068 Mol/l[279]).

Bei 35° ist das neutrale Salz als Bodenkörper in Schwefelsäure von weniger als 2,1% beständig[279]); bei 25° und 45° wurde als Grenzkonz. 3,0 gefunden[198]).

Doppelsalze s. S. 651.

Saure Sulfate von verschiedener Zusammensetzung werden bei dem Behandeln des neutralen Sulfates mit Schwefelsäure von wachsender Konzentration erhalten. Durch Löslichkeitsbestimmungen bei 25° und 45° haben Benrath, Würzburger[198]) die Existenzgebiete der sauren Sulfate abgegrenzt. Die Ergebnisse einer erweiterten Wiederholung dieser Versuche durch Sarkar, Barat[279]) bei 35° sind in Fig. 181 dargestellt. Hiernach besteht als Bodenkörper

von 0 – 2,1% H_2SO_4: $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (s. oben).
von 2,1–16,1% H_2SO_4: $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$, Prismen[45]), gelbrot[198]).
von 16,1–60,3% H_2SO_4: $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$, gelbrot, verliert 4 H_2O über H_2SO_4[198]).
bei mehr als 60,3% H_2SO_4: $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 2{,}5\,H_2SO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Das letzte Salz wurde zuerst von Klobb[58]) (auch Jaeger[66])) in rhombischen, fast kubischen Krystallen erhalten.

Sulfat-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot SO_4 \cdot 3\,H_2O$, mehrfach beschrieben[437, 357]); wird aus dem Hexammin-chlorid mit Natriumsulfat gefällt. Rhombisch-bipyramidale Krystalle, deren Dichte 1,765 beträgt[58, 66]). Löslichkeit in Wasser: 0,01055 Mol/l bei 0°[163]).

Sulfat-bromid, $[Co(NH_3)_6]Br \cdot SO_4$[17]), bildet reguläre Krystalle von Flußspatstruktur. Die Plätze der Ca-Atome werden von den Komplexkationen, diejenigen der F-Atome von Br-Atomen und SO_4-Gruppen eingenommen. Die Gitterkonstante ist 10,51 ÅE[241]).

Sulfat-jodid, $[Co(NH_3)_6]J \cdot SO_4$, wird aus der Lösung des Sulfates mit Kaliumjodid gefällt[200]). Schwerlöslicher, gelber Niederschlag, dessen Gitterstruktur kubisch vom Flußspattypus ist (s. Bromidsulfat). Gitterkonstante gleich 10,71 ÅE[241]).

Sulfat-chlorat $[Co(NH_3)_6](ClO_3)SO_4$, Kubisches Gitter, a = 10,80; D = 1,785[253]).

Sulfat-perchlorat $[Co(NH_3)_6](ClO_4)SO_4$, Kubisch mit a = 10,95; D = 1,791[253]).

Sulfat-persulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_2(S_2O_8)$ aus ammoniakalischer $CoSO_4$-Lösung und $(NH_4)_2S_2O_8$; gelbe rhombische Tafeln, sehr wenig löslich[45]).

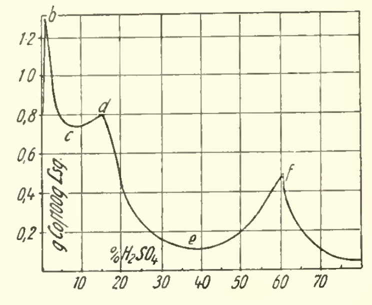
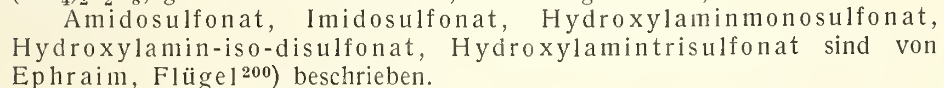


Fig. 181. Löslichkeit und Existensgebiete der $[Co(NH_3)_6]$-sulfate[279]).



Amidosulfonat, Imidosulfonat, Hydroxylaminmonosulfonat, Hydroxylamin-iso-disulfonat, Hydroxylamintrisulfonat sind von Ephraim, Flügel[200]) beschrieben.

Thiosulfat-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot S_2O_3$, wird durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobalt(2)-chlorid bei Gegenwart von Natriumthiosulfat erhalten. Gelbe, seidenglänzende Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich[225]).

Selenat, $[Co(NH_3)_6]_2(SeO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, wurde durch Neutralisieren von $[Co(NH_3)_6](OH)_3$ mit H_2SeO_4[58]) oder aus dem Chlorid und Ag_2SeO_4 erhalten[164]). Gelbe monokline Prismen mit a:b:c = 1,135:1:1,4023, β = 90°35'; leicht löslich [58, 164]).

Selenat-chlorid $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot SeO_4 \cdot 3\,H_2O$, rhomb. Prismen, isomorph mit Sulfatchlorid; D = 1,937[58, 66]).

Selenat-bromid, $[Co(NH_3)_6]Br \cdot SeO_4 \cdot 3\,H_2O$, wird aus der Lösung des Hexamminbromides mit verdünnter Selensäure gefällt. Das Trihydrat zeigt rhombische Symmetrie; das wasserfreie Salz gibt ein Pulverröntgenogramm, das Flußspatstruktur mit der Gitterkonstante 10,63 ÅE beweist[241]).

Selenat-jodid, $[Co(NH_3)_6]J \cdot SeO_4$, wird beim Kochen einer ammoniakalischen Kobalt(2)-sulfatlösung mit Ammoniumselenat und Jod erhalten. Dasselbe Gitter wie Jodidsulfat mit Gitterkonstante a = 10,79 ÅE[241]).

Selenat-persulfat, $[Co(NH_3)_6]_2(SeO_4)_2S_2O_8$, wird durch Oxydation ammoniakalischer Kobalt(2)-selenatlösung mit Ammoniumpersulfat dargestellt; rotgelbe, in Wasser schwerlösliche Krystalle[203]).

Chromat, $[Co(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3$, braungelbe Krystalle[3]). Löslichkeit bei 18°: 0,00055 Mol/l[181]).

Bichromat, $[Co(NH_3)_6]_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 5\,H_2O$[8]). Löslichkeit bei 18°: 0,00029 Mol/l[181]).

Literatur S. 831.

Chromat-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot CrO_4 \cdot 3\,H_2O$, isomorph mit Sulfat-chlorid[58]).

Chromat-bromid, $[Co(NH_3)_6]Br \cdot CrO_4 \cdot 3\,H_2O$, wird beim Zusatz von Ammoniumchromat zu Hexammin-bromid erhalten. Nach Hassel, Bödtker Naeß[241]) stimmt das Krystallgitter mit dem der 3-Hydrate von Bromidselenat (s. oben) überein.

Chromat-jodid $[Co(NH_3)_6]J \cdot CrO_4$, kubisches Gitter[241]).

Molybdat-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot MoO_4 \cdot 3\,H_2O$, ist von Neußer[302]) dargestellt worden. Gelbbraune, monokline Nadeln, die an der Luft verwittern und in Wasser ziemlich leichtlöslich sind.

Molybdatdoppelsalze ähnlicher Natur wurden später von Neusser[482]) beschrieben: $[Co(NH_3)_6]MoO_4 \cdot Br \cdot 3H_2O$, $[Co(NH_3)_6]_2MoO_4 \cdot J_4 \cdot H_2O$, $[Co(NH_3)_6]MoO_4 \cdot CNS$, $[Co(NH_3)_6]MoO_4 \cdot ClO_3 \cdot 2\,H_2O$, $[Co(NH_3)_6]_2(Mo_3O_{10})(ClO_3)_4 \cdot 6\,H_2O$, $[Co(NH_3)_6]MoO_4 \cdot NO_3 \cdot H_2O$, $[Co(NH_3)_6]MoO_4 \cdot NO_2 \cdot 3H_2O$.

Wolframat-chlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl \cdot WO_4$, leichtlösliche gelbe Schuppen[302]). Ferner sind beschieben[482]): $[Co(NH_3)_6]WO_4 \cdot Br \cdot 3H_2O$ und $[Co(NH_3)_6]WO_4 \cdot NO_2$.

Nitrat, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ kann nach den allgemeinen Verfahren (S. 643) erhalten werden; zweckmäßig ist folgender Weg: Kobaltnitratlösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt und siedend mit Jod (1 J : 1 Co) oxydiert; es scheidet sich Luteojodidnitrat aus, das durch Erwärmen mit konz. HNO_3 in Nitrat übergeführt wird (Jörgensen[10])). Aus Luteochlorid wird Nitrat durch Fällen mit HNO_3 erhalten (Jörgensen[45])).

Gelbe tetragonale Prismen, a:c = 1:1,016[3, 66]). D $^{25}/_4$ = 1,804, Mol.-Vol. = 192,5[211]). - *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}258 \times 10^{-6}$[152]). - *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,0202 Mol/l[163]); bei 18°: 0,033 Mol/l[181, 188]); bei 20°: 0,052 Mol/l[163]); bei 30°: 0,074 Mol/1000 g Lsg.[198]). In Ammoniak nimmt die Löslichkeit geradlinig mit dem NH_3-Gehalt ganz wenig zu (Benrath, Pitzler[266])). In Salpetersäure steigender Konz. sinkt die Löslichkeit erheblich[198]), s. saures Nitrat.

Das *elektr. Leitvermögen* der Lösung ist nach Werner, Miolati[37]) bei 25°:

l/Mol	= 128	256	512	1024	2048	
μ (Ohm^{-1})	= 350,4	377,4	404,8	422,0	439,4	(umgerechnet).

Saures Nitrat, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 \cdot HNO_3$, krystallisiert aus salpetersauren Nitratlösungen mit mindestens 15,5–16,3% HNO_3. Blaßgelbe Krystalle, die in Salpetersäure bis 46,7% bestehen können[198]).

Nitrat-fluorid $[Co(NH_3)_6]F(NO_3)_2$ honiggelbe Tetraeder[74]).

Nitrat-sulfat $[Co(NH_3)_6]SO_4(NO_3)$ orangegelbe Quadratoktaeder[17]).

Nitrit, $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Dichte D$^{25}/_4$ = 1,758, Mol.-Vol. 170,2[215]). Die Leitfähigkeit der Lösung ist von Werner, Miolati[25]) bestimmt worden.

Phosphate:

Orthophosphate. $[Co(NH_3)_6]PO_4 \cdot 4H_2O$ aus Chlorid + PO_4''', goldglänzende Nadeln[17, 124]). D $^{25}/_4$ = 1,864[211]); Löslichkeit bei 18°: 0,00055 Mol/l[181, 188]). — *Saures Salz* $[Co(NH_3)_6]_2(HPO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$ aus Chlorid und HPO_4'' in essigsaurer Lösung in ledergelben Krystallwarzen[17]).

Pyrophosphate. Chlorid gibt mit 2 Molen $Na_4P_2O_7$ chamoisfarbige Tafeln von $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_7 \cdot 11{,}5\,H_2O$ (Reaktion auf Luteokomplex!); dies Salz zersetzt sich mit heißem Wasser zu rötlichgelbem $[Co(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3 \cdot 20\,H_2O$. In essigsaurer heißer Lösung liefern Luteonitrat und P_2O_7'''' das dunkelorangegelbe $[Co(NH_3)_6]HP_2O_7$[17]).

Subphosphat. Aus Chlorid und $Na_4P_2O_6$ entsteht $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_6 \cdot 3H_2O$ in sehr wenig löslichen Schuppen[143]).

Carbonat $[Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3 \cdot 7H_2O$, wird aus dem Chlorid bei der Umsetzung mit Silbercarbonat gewonnen. Gelbbraune rhombisch-bipyramidale Krystalle[3, 66]). Auch ein Hydrocarbonat ist bekannt[3, 66]).

Oxalat, $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$[3, 211]). Das Anhydrid hat $D\,^{25}/_4 = 1{,}593$, Mol.-Vol. = 368,0[211]). Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,00069 Mol/l[188]).

Sulfoacetat $[Co(NH_3)_6]_2\left[\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}\!>\!CH_2\right]_3 \cdot 2\,H_2O$, orange Kleinkrystalle[471]).

Pikrat, $[Co(NH_3)_6](C_6H_2N_3O_7)_3$. Löslichkeit bei 18°: 0,00042 Mol/l[188]).

Naphtalin-β-sulfonat, $[Co(NH_3)_6](C_{10}H_7SO_3)_3$. $D\,^{25}/_4 = 1{,}414$, Mol.-Vol. 553,4[211]), Löslichkeit bei 18°: 0,00059 Mol/l[188]).

Hexafluorosilikat, $[Co(NH_3)_6]_2(SiF_6)_3$. Löslichkeit bei 18°: 0,00149 Mol/l[188]).

Tetrafluoroborat, $[Co(NH_3)_6](BF_4)_3$. Kleine, orangegelbe, wenig lösliche Oktaeder[233]). Beim Erhitzen erfolgt völliger Zerfall[486]).

Doppelsalze und Salze metallhaltiger Komplexanionen. Vom Luteofluorid haben Miolati, Rossi[310]) eine Reihe von Doppelfluoriden dargestellt; Doppelchloride, -bromide, -jodide mit Zn, Cd, Hg, Pb, Bi sind in großer Zahl von Jörgensen[17]), Ephraim, Mosimann[172, 187]) beschrieben worden; z. T. sind auch Dichten bestimmt[213]). Doppelrhodanide hat Miolati[443]) erhalten; auch von Luteosalzen der Sauerstoffsäuren sind Doppelsalze dargestellt. Viele der Halogendoppelverbindungen lassen sich auch als Luteosalze von Halogeno-Metall- oder Halogeno-Metalloidsäuren formulieren.

Weiterhin ist eine erhebliche Zahl von Luteosalzen komplexer metallhaltiger Anionen bekannt, von denen die wichtigsten (mit Literatur) aufgezählt werden ($L = [Co(NH_3)_6]$).

$L(AuCl_4)Cl_2$[3]) — $L(AuCl_4)SO_4$[17]) — $L(AuCl_4)C_2O_4 \cdot 4\,H_2O$[8]) — $L(AuBr_4)SO_4$[17]) — $L(W_2Cl_9) \cdot 6\,H_2O$[314]). —

$L_2(IrCl_6)_3$[173, 196]) — $L(IrCl_6)NO_3$[173]) — $L_2(IrBr_6)_3$[197]) — $L(IrBr_6)NO_3$[197]) — $L_2(IrBr_6)(SO_4)_2$[197]). —

$L_2(PtCl_6)_3 \cdot 6\,H_2O$[3, 17, 66]) — $L(PtCl_6)NO_3 \cdot H_2O$[17]) — $L(PtCl_6)Cl \cdot 0{,}5\,H_2O$[17]) — $L_2(PtCl_6)Cl_4 \cdot 2\,H_2O$[17]) — $L_2(PtCl_6)(SO_4)_2$ — $L(PtBr_6)Br \cdot H_2O$[17]) — $L_2(Pt(CNS)_6)_3$ [443]). —

$L[Mn(CN)_6]$[182]) — $L[Cr(CN)_6]$[80, 152, 163, 182, 237, 241]) — $L[Co(CN)_6]$[3, 17, 153, 182, 237, 241]) — $L_4[Fe(CN)_6]_3$[171]) — $L[Fe(CN)_6]$[3, 163, 171, 182, 257, 315]). — Salze von Metallrhodanidkomplexen bei [457, 458, 461]).

$L[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$[80, 152]) — $L[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$[80, 163, 182]).

$L[Co(NO_2)_6]$[26, 146, 182, 305]) und weitere Verbindungen mit Kobaltamminanionen.

Hexahydroxylamin-kobalti-salze, $[Co(NH_3O)_6]X_3$.

Zuerst von Feldt[28]) dargestellt, ist diese Reihe später von Werner, Berl[49]) genauer untersucht worden. Die Darstellung geschieht am besten nach einer der folgenden Methoden: Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid wird mit einer alkalischen Hydroxylaminhydrochloridlösung bis zum Auflösen digeriert. Aus der Lösung fällt durch HCl bei guter Kühlung das Chlorid der Reihe aus. Auswaschen mit Alkohol und Äther wird besser vermieden.

Literatur S. 831.

An Stelle von Dichloro-diäthylendiamin-chlorid kann man Chloro-hydroxylamin-diäthylendiamin-chlorid (S.684) verwenden und dasselbe ähnlich behandeln. Aus dem Chlorid erhält man die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung.

Die Verbindungen sind typische Luteosalze von gelber Farbe. Nur bringt es die Natur der eingelagerten Moleküle mit sich, daß sie ziemlich unbeständig sind.

Die wäßrige Lösung des Chlorides gibt mit folgenden Lösungen gelbe, krystallinische Niederschläge: konz. H_2SO_4 und HNO_3 (in der Kälte), HBr, KCN, $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, Natriumacetat und -carbonat, Ammoniumoxalat. Ohne Wirkung sind $(NH_4)_2SO_4$, KJ, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$, H_2PtCl_6, $HgCl_2$.

Chlorid (0 H_2O). Große, goldgelbe Blätter; leicht löslich.

Bromid (0 H_2O). Gelbe Krystalle; löslich.

Sulfat (2 H_2O). Kleine gelbe Krystalle; leicht löslich.

Nitrat (0 H_2O). Lange, goldgelbe Krystalle; leicht löslich.

Oxalat (0 H_2O). Citronengelbes Pulver; sehr schwerlöslich.

Äthylendiaminverbindungen.

Triäthylendiamin-kobalti-salze, $[Co \cdot en_3]X_3$.

($en = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$).

Übersicht.

Das Äthylendiamin, das berufen war, die Chemie der Komplexverbindungen in ungeahnter Weise theoretisch wie praktisch zu fördern, wurde zum erstenmal von Jörgensen[18]) 1889 in den Kobaltikomplex eingeführt. Bis dahin waren Ammoniak und Wasser die einzigen koordinativ gebundenen Neutralmolekeln; jetzt eröffnete sich die Möglichkeit, eine ganze Reihe von organischen Aminen beim Aufbau der Komplexe zu benutzen und das Gebiet der Komplexverbindungen entsprechend zu erweitern. Wichtiger noch als das Schaffen neuer Verbindungen war es, daß jede Molekel Diamin zwei Koordinationsstellen besetzte. Denn das bedeutet, wie Werner später erkannte, eine Einschränkung der Bindungsmöglichkeiten der eintretenden Gruppen und gab einen tiefen Einblick in die Konfiguration der Komplexe, welcher allein den festen Grund unserer Anschauungen auf diesem Gebiete gewähren konnte. Diese Beschränkung der Zahl denkbarer Konfigurationen besteht darin, daß die Koordinationsstellen, die von einem Diamin besetzt werden, Endpunkte einer Oktaeder**kante** sein müssen, nie aber die Endpunkte einer Oktaederdiagonale sein können.

Auch in einer anderen Richtung hat die Einführung von Diaminen, wenn auch viel später, zur Entwicklung der Komplexchemie wesentlich beigetragen. Gewisse Typen von Diaminkomplexen besitzen asymmetrischen Bau, der eine Spaltung in optisch-aktive Komponenten ermöglicht. Sehr begünstigt wird das Gelingen dieser Spaltung dadurch, daß die Bindung eines Diamins im allgemeinen sehr fest ist, so daß die Spaltung in optische Antipoden ungestört von Umlagerungen in der Molekel vor sich geht.

Die *Darstellung* der Äthylendiaminkomplexe ist einfach. Wenn bei der oxydativen Darstellung aus Kobalt(2)-verbindungen Ammoniak durch Äthylendiamin ersetzt wird, tritt das Amin in den Komplex unmittelbar ein, z. B.[429]). Aus bereits fertiggebildeten Komplexen werden sowohl Neutralmolekeln wie Acidogruppen vom Diamin leicht verdrängt. Jörgensen[18]) stellte Triäthylendiamin-kobalti-chlorid durch längeres Erhitzen von Chloro-pentamin-kobalti-chlorid mit Äthylendiamin-monohydrat auf dem Wasserbade dar. Werner, Basyrin[428]) verarbeiteten in derselben Weise $[Cl_2Coen_2]Cl$.

Literatur S. 831.

Eigenschaften. Die Triäthylendiamin-kobalti-salze sind typische Luteosalze. Sie sind braungelb und im allgemeinen in Wasser leicht löslich. Salze mit einwertigen Anionen zeigen kryoskopische und Leitfähigkeitsdaten, die 4-ionigen, starken Elektrolyten entsprechen. Der Komplex ist sehr beständig und wird beim Abdampfen mit Salpetersäure oder Kochen mit Alkalien nicht verändert. Sogar Ammoniumsulfid gibt nicht sofort Kobaltsulfid, was auf eine ungemein geringe Konzentration von elementaren Kobalti-ionen in den Lösungen schließen läßt.

Die Lösungen geben mit folgenden Reagentien gelbe oder chamoisfarbige Niederschläge: konz. HBr, KJ (fest), K_2PtCl_6, $K_4Fe(CN)_6$, Na_2PtCl_4, $HgCl_2$, $HAuCl_4$. Keine Fällung geben konz. HCl und HNO_3, Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$[18]).

Raccmische Verbindungen.

Chlorid, $[Co\ en_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, wird durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade von Chloro-pentammin-kobalti-chlorid mit Äthylendiaminhydrat dargestellt[18]). Es bildet große, gelbbraune Krystalle, die ditrigonal-skalenoedrisch sind, a:c = 1:0,6667[66]) (Bravaissche Symbole).

Dichte des Trihydrates D 17° = 1,542[66]), D 20° = 1,5132[141]).

Dichte des wasserfreien Salzes D 20° = 1,435[141]).

Schmelzpunkt: 256°[429]). — *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}49 \times 10^{-6}$ [152]).

Das *K-Röntgenabsorptionsspektrum* weist nur eine Kante, bei λ = 4385,9 XE, auf, ein Beleg für die Regel von Stelling, daß zwei Absorptionskanten immer komplexgebundenes Chlor voraussetzen[303]).

Über Schwefelsäure mit H_2O-Druck von 4,5 mm verliert das Hydrat bei 25° das gesamte Wasser[196]).

Die *Löslichkeit* des Chlorides ist sehr groß; Rostkowski[226]) fand beim eutekt. Punkt (–2°) 12,5 g Anhydrid/100 g Lsg., bei höheren Temperaturen folgende Werte:

Temp. ° C	=	+ 10	20,3	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Mol/100 g Lsg.	=	1,2	1,6	2,1	2,6	3,2	3,9	4,5	5,4	5,9	6,5	7,3
g Anhydrid/100 g Lsg.*)	=	18,9	23,8	29,2	32,5	38,6	43,7	47,5	52,1	54,5	57,0	60,2

*) Umgerechnet vom Referenten

Die *Lichtabsorption* der Lösung stimmt weitgehend mit der von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ überein[125, 317]); Samuel[475]) findet Maxima bei 467 und 347 mμ; vgl. Bromid.

Der mol. Absorptionskoeff. zwischen 407 und 546 mμ ist von Beyer[481]) bestimmt worden; seine Zahlen findet man in Fig. 177.

Die *elektr. Leitfähigkeit* ist von Werner und Herty[54]) sowie von Lorenz und Posen[140]) bestimmt worden. Letztere Werte werden hier angeführt (t = 25°):

l/Äquiv.	=	64	128	256	512	1024	∞
Λ (Ohm⁻¹)	=	110,2	119,3	127,3	133,6	137,8	142,8

Aus Überführungsversuchen leiteten Lorenz, Posen[140]) eine *Überführungszahl* des Anions ab, die im Zusammenhang mit Λ_∞ nach ihren Rechnungen die Konstitutionsformel bestätigt.

Literatur S. 831.

Bromid, $[Co\,en_3]Br_3 \cdot 3H_2O$ wird aus der Chloridlösung durch HBr oder NaBr ausgefällt [18, 115, 428]); kann auch durch längeres Eindampfen von $CoBr_2$ mit Äthylendiaminlösung an der Luft gewonnen werden [429]).

Kleine gelbe Nadeln [80]) oder orange Tafeln, pseudo-ditrig.-skalenoedr. (monoklin?) mit a:c = 1:0,6794, isomorph mit Chlorid; D $^{25}/_4$ = 1,845 [440]).

Schmelzpunkt: 271° [429]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}251 \times 10^{-6}$ [152]), s. auch [324]). *Löslichkeit* bei 16°: 4,33 g Anhydrid/100 g Lsg. [80]).

Die *Lichtabsorption* hat zwischen 220 und 500 mμ Maxima bei 472 und 336 mμ [119]), bei 476 und 339 mμ [153]); das Absorptionsspektrum ist mit dem von $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ weitgehend identisch.

Jodid, $[Co\,en_3]J_3 \cdot H_2O$, bildet diamantglänzende, gelbe Krystalle mit einem Stich ins Bräunliche [80]). Rhomb.-bipyramidal, a:b:c = 0,870:1:1,7399; D $^{25}/_4$ = 2,270 [335]). Die gesättigte Wasserlösung enthält bei 16° 2,55% Salz [80]).

Hydroxyd, $[Co\,en_3](OH)_3$, aus Chlorid + Ag_2O; nach Einengen der stark alkalischen, gelben, sehr beständigen Lösung: strahlig krystalline Masse [18]).

Das molare Leitvermögen (μ) und die Dissociation (α) bei 0° und 25° sind von Lamb und Yngve [162]) bestimmt worden.

Mol/l × 10^3	=	33,29	6,674	1,338	0,2683	0
v (l/Mol)	=	30,04	150,0	747,3	3727	∞
μ (0°) (Ohm^{-1})	=	304,2	344,0	375,4	394,4	(423,6)
α (0°) %	=	67,0	81,2	88,6	93,1	
μ (25°) (Ohm^{-1})	=	519,1	596,4	651,6	706,8	(781,0)
α (25°) %	=	66,4	76,3	83,3	90,4	

Die *Beweglichkeit* des Kations bei der Konzentration Null ergibt sich hieraus zu 108,6 (0°) bzw. 205,5 (25°). Die Dissociation ist ebenso groß wie diejenige des Hexammin-hydroxydes, aber die Beweglichkeit ist durch den Ersatz von Ammoniak durch Äthylendiamin bedeutend herabgesetzt und beträgt nur 63—64% von der des Hexammin-kations.

Nitrat, $[Co\,en_3](NO_3)_3$, wird aus $[NO_3Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ oder $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ und Äthylendiamin oder aus Chlorid und HNO_3 erhalten [18]). Gelbe, in Wasser leichtlösliche Krystalle, die nach Jaeger rhombisch-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0,8010:1:1,1140 sind und die Dichte D $^{25}/_4$ = 1,709 besitzen [66, 440]).

Magnet. Suscept. $\lambda = -0{,}300 \cdot 10^{-6}$ [152]).

Molare Leitfähigkeit bei 25° [54]):

l/Mol	=	125	250	500	1000	2000
μ (Ohm^{-1})	=	313,2	336,3	365,3*)	382,4	398,7 (umgerechnet)

*) Druckfehler im Or. ist verbessert.

Rhodanid, $[Co\,en_3](CNS)_3$, aus $Co(CNS)_2$ + en an Luft [429]) oder aus $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ + en (Pfeiffer, Gaßmann [67, 80])). Diamantglänzende, dunkelgelbe Krystalle, rhomb.-bipyram., a:b:c = 0,8405:1:0,8130; D $^{25}/_4$ = 1,511 [440]); *Schmelzp.* 211° [429]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}448 \cdot 10^{-6}$ [152]). Die bei 16° gesättigte Wasserlösung enthält 2,01% Salz [67]).

Selenocyanid, $[Co\,en_3](SeCN)_3$, gelborange Krystalle. Doppelsalz mit Kaliumselencyanid, $[Co\,en_3](SeCN)_3 \cdot SeCNK$, ist ein hellbraunes Pulver [281]).

Salze mit komplexen Anionen sind vielfach dargestellt und beschrieben worden; sie werden nur kurz aufgezählt:

Literatur S. 831.

$[Co\,en_3]_2[PtCl_4]_3$ Gelbbraune Tafeln. Fast unlöslich[18]).
$[Co\,en_3]_2[PtCl_6]_3 \cdot 12\,H_2O$ Ledergelber kryst. Niederschlag. Fast unlöslich[18]).
$[Co\,en_3]_2[IrCl_6]_3$ Ockerfarbiges Pulver. Unlöslich[196]).
$[Co\,en_3][(CN)_6Cr] \cdot 2\,H_2O$ Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich[80]).
$[Co\,en_3][(C_2O_4)_3Cr] \cdot 6\,H_2O$ Brauner, kryst. Niederschlag. Unlöslich[80]).
$[Co\,en_3][(C_2O_4)_3Co] \cdot x\,H_2O$ Grasgrüner Niederschlag. Unlöslich[80]).
$[Co\,en_3][BiCl_6] \cdot 2\,H_2O$ [294]).
$[Co\,en_3][(SeCN)_4Cd]_3$ [427]).
$[Co\,en_3]_2[(SCN)_4Hg]_3$ [293]).

Doppelhalogenide mit $HgCl_2$, $HgBr_2$ und AgJ sind ebenfalls dargestellt worden[283]); weitere Verbindungen mit Komplexanionen bei Spacu und Mitarbeitern[456, 457, 458, 461]).

Optisch aktive Salze (optische Antipoden).

Der Triäthylendiamin-komplex zeigt Molekülasymmetrie zweiter Art[115]), indem folgende, im Verhältnis von Gegenstand und Spiegelbild stehende Konfigurationen (Fig. 182) möglich sind.

Als optisch aktives Hilfsmittel wird d-Weinsäure verwendet. 1 Mol Triäthylendiamin-kobalti-chlorid wird mit 1 Mol Silber-d-tartrat versetzt; aus dem Filtrat vom AgCl scheidet sich das weniger lösliche d-Triäthylendiamin-kobalti-chlorid-d-tartrat,

$$[Co\,en_3]Cl \cdot d\text{-}C_4H_4O_6 \cdot 5\,H_2O,$$

in derben Prismen zuerst ab; die Mutterlauge enthält l-Kobalti-chlorid-d-tartrat. Die Drehungswerte sind für die d-Kobalti-Form: $[\alpha]_D = +101^0, [M]_D = +518^0; [\alpha]_C = +35^0, [M]_C = +179^0$.

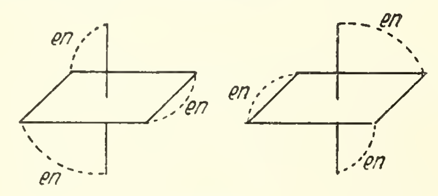


Fig. 182.

Die Verbindung zeigt somit starke Rotationsdispersion.

In entsprechender Weise werden d- und l-Triäthylendiamin-kobaltibromid-d-tartrat aus dem Bromid dargestellt und getrennt. Die Drehung der d-Kobalti-Form beträgt: $[\alpha]_D = +98^0$, $[M]_D = +555^0$; $[\alpha]_C = +38^0$, $[M]_C = +212^0$.

Die aktiven Formen des Bromides $[Co\,en_3]Br_3 \cdot 2\,H_2O$ werden durch Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure aus den akt. Halogenid-tartraten dargestellt. Aus den Bromiden erhält man durch AgCl die Chloride, durch $AgNO_3$ die Nitrate.

Drehungswerte[115]) der aktiven Formen von

	$[Co\,en_3]Br_3 \cdot 2H_2O$		$[Co\,en_3]Cl_3 \cdot H_2O$		$[Co\,en_3](NO_3)_3$	
	d-Form	l-Form	d-Form	l-Form	d-Form	l-Form
α]D	+117⁰	—115⁰	+152⁰	—154⁰	+132⁰	—130⁰
M]D	+602⁰	—592⁰	+552⁰	—560⁰	+561⁰	—553⁰
α]C	+ 32⁰	— 32⁰	+ 45⁰	— 45⁰	+ 46⁰	— 44⁰
M]C	+165⁰	—165⁰	+154⁰	—154⁰	+196⁰	—187⁰

Ausführliche Tabellen der normalen Rotationsdispersion zwischen 490 und 670 mμ bei Jaeger[440]).

Für eine Reihe opt. aktiver Salze sind von Jaeger[440]) Krystallform und Dichte, von Rosenbohm[152]) die magnet. Suscept. χ bestimmt worden. Die Zahlen für die d-Salze sind in der Tab. 10 zusammengestellt; für die l-Salze wurden identische oder naheliegende Werte gefunden.

Literatur S. 831.

Tabelle 10.

	Krystallform	Dichte $D^{25}/_4$	$\chi \cdot 10^6$
d-Chlorid	—	—	—0,454
d-Perchlorat	Rhomb.-bisphen.; a:b:c = 1,0572:1:0,6801	1,881	—
d-Bromid	Ditetrag.-bipyram.; a:c = 1:0,8399	1,971	—0,381
d-Jodid	Rhomb.-bipyram.; a:b:c = 0,8276:1:0,7386	2,289	—0,384
d-Nitrat	Rhomb.-bisphen.; a:b:c = 0,8652:1:0,6009	1,725	—0,341
d-Rhodanid	Rhomb.-bipyram.; a:b:c = 0,8494:1:0,8376	1,502	—

Die Lichtabsorption der aktiven Salze stimmt mit der der racemischen überein.

Diäthylendiamin-diammin-kobalti-salze, $[Co \cdot en_2(NH_3)_2]X_3$.

Die Salze dieser Verbindungsreihe kommen in einer cis- und einer trans-Form vor. Man erhält ein Gemisch beider Formen, wenn verschiedene Diacido-diäthylendiaminverbindungen oder Monoacido-diäthylendiamin-ammin-verbindungen mit flüssigem Ammoniak behandelt werden [47, 106]). Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Bromide oder besser der Dithionate, indem das trans-Dithionat fast unlöslich, das cis-Dithionat dagegen leichtlöslich ist. Nur die eine Form wird erhalten, wenn das entsprechende Isorhodanato-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salz mit Perhydrol oxydiert wird [106]).

Die ursprünglich als cis-Reihe von Kreutzer [83]) und Werner, Bräunlich, Rogowina, Kreutzer [441]) beschriebenen Verbindungen sind später als trans-Verbindungen von Werner [106]) erkannt worden und umgekehrt. Diese Änderung wird in der folgenden Beschreibung berücksichtigt. Krystallmessungen von Jaeger, Kahn [144]) an cis- und trans-Salzen werden fortgelassen, weil aus dem Original nicht ersichtlich ist, ob die Richtigstellung der Konfiguration berücksichtigt wurde. — Die Beschreibungen dieser Verbindungen sind z. T. widerspruchsvoll.

trans-Reihe, 1,6-$[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$ [441, 106]).

Die Salze sind gelb, in Wasser weniger löslich als cis-Salze. Die Lösungen zeigen die typischen Luteosalz-reaktionen.

Chlorid, $[Co \cdot en_2(NH_3)_2]\,Cl_3 \cdot 1\ H_2O$. Bernsteingelbe, monoklin-prismatische Krystalle, a:b:c = 2,7565:1:1,3677, β = 78,12° [66]); vgl. aber [144]).

Dichte: D 17° = 1,659 [66]); D 20° = 1,6426 [141]); für Anhydrid D 20° = 1,644 [141]).

In Wasser ist das Salz leichtlöslich, doch weniger löslich als Triäthylendiamin-chlorid.

Die *Lichtabsorption* der Lösung stimmt mit der der $[Co\,en_3]$-salze überein (Gordienko [119])).

Die molare Leitfähigkeit der Lösung ist von Werner und Herty [54]), die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° von Lorenz und Posen [140]) bestimmt worden. Nur die letzten Bestimmungen werden hier angeführt:

l/Äquiv. =	64	128	256	512	1024	∞
Λ (Ohm^{-1}) =	117,1	126,5	134,7	141,4	147,7	149,9

Bromid (0 oder 1 H_2O), braungelbe Prismen, weniger löslich als Chlorid [441, 106]). Wegen Krystallmessungen vgl. [144]).

Jodid (0 H_2O), braungelbe Prismen; Löslichkeit bei 23°: 2,38 g/100 g Lsg. [441, 106]). Wegen Krystallmessungen vgl. [144]).

Literatur S. 831.

Rhodanid ($0 H_2O$) orangefarbig[441]).

Nitrat ($0 H_2O$) gelb, wenig löslich[441, 106]); wegen Krystallmessungen vgl. [144]).

Dithionat (ohne Analyse) sehr wenig löslich, zur Trennung von cis- und trans-Reihe geeignet[106]).

cis-Reihe, 1,2 – $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$[83, 441, 106]).

Gelbrote Salze, löslicher als die trans-Verbindungen. Die Konfiguration wird durch die Spaltbarkeit in optische Antipoden gesichert.

Racemische Verbindungen.

Chlorid (ohne Analyse) [106]). Ein Doppelsalz $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 \cdot CoCl_2$ ist grün[441]).

Bromid ($0 H_2O$), orange[83, 441, 106]).

Jodid ($0 H_2O$), hellgelbe Krystalle oder granatrote Tafeln. Löslichkeit bei 23°: 15,1 g/100 g Lsg. [441, 106]). Krystallmessungen bei [144]).

Nitrat ($0 H_2O$), gelbrote Krystalle[441]); wegen Krystallmessungen s. [144]).

Chloroplatinat, $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(PtCl_6)_3 \cdot 12\,H_2O$, gelbrote Nadeln[441]).

Optisch aktive Verbindungen (Werner, Shibata[117])).

Die cis-Verbindungen lassen sich durch aktive Säuren nicht in optisch aktive Formen spalten. Zu ihrer Darstellung geht man am besten von den aktiven Formen von cis-Bromo-diäthylendiamin-ammin-kobalt-brom-camphersulfonat aus und wandelt es mit flüssigem Ammoniak in das entsprechende Diamminsalz um. Aus dem aktiven Bromcamphersulfonat werden andere Salze durch geeignete Umsetzung gewonnen. Von den gelben aktiven Salzen, die löslicher sind als die racemischen, sind die Drehungswerte hier angeführt:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[\alpha]_C$	$[M]_C$	t
d- und l-Chlorid ($0 H_2O$)	± 50°,5	± 161°,5	± 15°,5	± 49°,5	21°,5
d- und l-Bromid ($0,5\,H_2O$)	± 37°	± 164°	± 10°	± 45°	
d- und l-Jodid ($0 H_2O$)	± 28°,5	± 169°			24°
d- und l-Nitrat ($0 H_2O$)	± 45°	± 180°			22°,5
d- und l-Perchlorat ($0 H_2O$)	± 32°,5	± 166°,5			22°
d-Dithionat ($3,5\,H_2O$)	+ 24°	+ 117°			

Die Werte sind Mittel von entgegengesetzten Drehungswerten, die um eine oder zwei Einheiten verschieden sind. Es liegt ausgeprägte Rotationsdispersion vor. Die aktiven Lösungen racemisieren sich nur langsam[117]).

Propylendiaminverbindungen

Tripropylendiamin-kobalti-salze, $[Co \cdot pn_3]X_3$

$$[pn = H_2N \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot NH_2]$$

Man kennt Verbindungen mit racem. sowie mit d- und l-Propylendiamin.

Racemische Salze[67, 80]).

Das Chlorid dieser Reihe wird durch Behandeln von Chloro-pentammin-chlorid mit Propylendiamin-monohydrat gewonnen, die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung mit Säuren oder Salzen dargestellt. Auch 1,6-Dichloro-

Literatur S. 831.

tetrapyridin-chlorid und 1,6-Dichloro-dipropylendiamin-chlorid geben (unter Umlagerung) bei der Einwirkung von Propylendiamin dieselbe Verbindung[67, 80]).

Chlorid $[Copn_3]Cl_3 \cdot H_2O$, gelbes Pulver[67, 80]).

Bromid (1 H_2O), gelbe Nadeln[80]); magnet. Suscept. $\chi = -0{,}434 \cdot 10^{-6}$ [152]); Löslichkeit bei 16°: 8,9 g Anhydrid/100 cm³ Lsg.[80]); Lichtabsorption der Lösung sehr ähnlich wie bei $[Coen_3]Br_3$[153]).

Jodid (1 H_2O), goldglänzende Nadeln[80]); magnet. Suscept. $\chi = -0{,}391 \times 16^{-6}$ [152]); Löslichkeit bei 16°: 4,19 g Anhydrid/100 cm³ Lsg.[80]); bei 25°: 5,98 g Anhydrid/100 g Lsg.[430]).

Rhodanid (0 H_2O), gelbe Nädelchen; bei 16° sind gelöst 0,81 g/100 cm³ Lsg.[80]). $\chi = -0{,}459 \times 10^{-6}$ [152]).

Weiter sind bekannt die Salze von $Cr(CN)_6'''$, $Co(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6'''$ und $Cr(C_2O_4)_3'''$ [80]).

Optisch aktive Salze[430, 156]).

Wenn d- und l-Propylendiamin zur Darstellung verwendet werden, entstehen aktive Komplexsalze; es ist nach der Kurve des Drehungsvermögens (s. unten) wahrscheinlich, daß mit der Einführung der aktiven Base auch Bildung des kobaltaktiven Komplexes einhergeht, d. h. d- oder l-Base können nur in eine bestimmte Komplexkonfiguration eintreten.

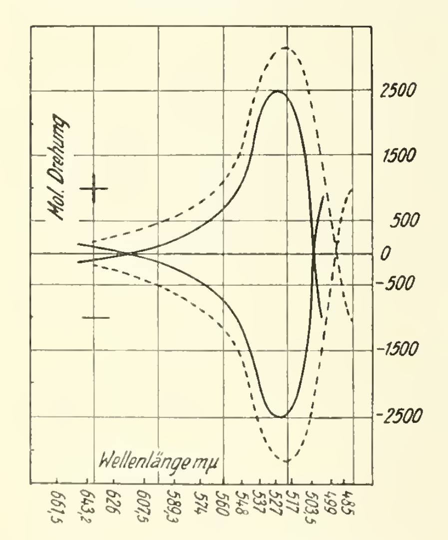


Fig. 183. Mol. Drehung (Rotationsdispersion) von
d- und l-$[Co\,en_3]Br_3$ - - - - -
d-$[Co \cdot d\text{-}pn_3]Br_3$———
l-$[Co \cdot l\text{-}pn_3]Br_3$ ———

d- und l-Bromid, $[Co(d\text{-}pn)_3]Br_3 \cdot 2\,H_2O$, orangefarbene, leicht lösliche Prismen; die stark anormalen Rotationsdispersionen sind zugleich mit denen von $[Co\,en_3]Br_3$ in Fig. 183 dargestellt; sie zeigen, daß die Drehung nicht allein von der akt. Base herrühren kann[156]). Die Lichtabsorption ist mit der der Racemverb. übereinstimmend [153]).

l-Jodid $[Co(l\text{-}pn)_3]J_3 \cdot 2\,H_2O$, braungelbe Nadeln; viel löslicher als rac. Jodid, nämlich bei 25°: 11,36 g Anhydrid/100 g Lsg. Drehung: $[\alpha]^D = +23{,}63°$ [430]).

Dipropylendiamin-diammin-kobalti-salze, $[Co \cdot pn_2(NH_3)_2]X_3$.

Das Chlorid dieser Reihe wird durch Oxydation einer Lösung von Diisorhodanato-dipropylendiamin-chlorid mit Chlor dargestellt[50, 89]):

$$[(SCN)_2Co\,pn_2]Cl + 8\,Cl_2 + 12\,H_2O \rightarrow [Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3 + 2\,H_2SO_4 + 2\,CO_2 + 14\,HCl.$$

Die Konfiguration des aus 1,6-$[Cl_2Co\,pn_2]Cl$ gewonnenen Diisorhodanato-dipropylendiamin-komplexes ist nicht mit Sicherheit bekannt; die Bildung aus einer trans-Verbindung macht aber an sich die trans-Konfiguration wahrscheinlich.

Die Salze sind gelb oder rötlichgelb. Die konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorides gibt mit folgenden Reagentien gelbe meist kristallisierte Niederschläge der betreffenden Salze: HBr, HNO_3, Pikrinsäure, KBr, KJ, $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6$,

Literatur S. 831.

$K_3Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ (violette Tafeln), $Na_2S_2O_6$, $SnCl_2 + HCl$, $AuCl_3$, $CoCl_2$ (grün), mit den drei letzterwähnten Komplexsalze. Salzsäure, Natriumorthophosphat und Ammoniumoxalat fällen nicht.

Chlorid, $[Copn_2(NH_3)_2]Cl_3 \cdot H_2O$, hexag. Prismen, sehr löslich[89]).

Bromid, $[Copn_2(NH_3)_2]Br_3 \cdot H_2O$, hellgoldgelbe Nadeln[89]).

Jodid, $[Copn_2(NH_3)_2]J_3 \cdot H_2O$, wird in derben orangeroten Krystallen oder in gelben Nadeln erhalten, die stärker löslich als jene sind. Die beiden Formen lassen sich nicht ineinander überführen und dürften isomer sein[89]).

Dithionat, $[Copn_2(NH_3)_2]_2(S_2O_6)_3$, orange Blättchen, wenig löslich[89]).

Bichromat, $[Copn_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 2\,H_2O$, rötlichgelbe, lichtempfindliche Nädelchen, sehr wenig löslich[89]).

Nitrat, $[Copn_2(NH_3)_2](NO_3)_3$, strohgelbe Blättchen, bei 120° beständig, weniger löslich als Chlorid[89]).

Außerdem sind dargestellt: Chlorokobaltoat, Chlorostannoat, Chloromerkuroat, Chloroauriat, Chloroplateat[50, 89]).

Propylendiamin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Co \cdot pn \cdot en_2]X_3$.

Das Chlorid dieser Verbindungsreihe wird beim Behandeln von Dichlorodiäthylendiamin-kobalti-chlorid mit Propylendiamin erhalten, und zwar ist es dabei gleichgültig, ob man der trans- oder von der cis-Verbindung ausgeht[67, 396]). Die Konfiguration muß jedenfalls folgende sein:

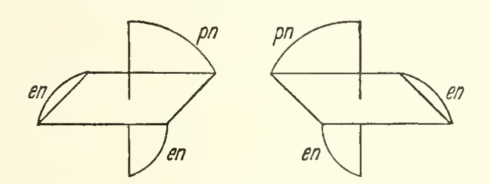


Fig. 184.

Isomerieerscheinungen sind möglich, und zwar eine räumliche Isomerie, weil die Methylgruppe des Propylendiamins zwei verschiedene Plätze einnehmen mag, und eine Spiegelbildisomerie, wegen der Asymmetrie des Komplexes. Diese Verhältnisse sind aber nicht untersucht worden.

Bromid, $[Co \cdot pn \cdot en_2]Br_3 \cdot 3\,H_2O$. Lange, goldgelbe, prismatische Nadeln. Die bei 16° gesättigte wäßrige Lösung enthält 15,5 g Anhydrid/100 cm³ [396]). Magnet. Suscept. $\chi = -0{,}42 \cdot 10^{-6}$ [152]), vgl. [324]).

Jodid, $[Co \cdot pn \cdot en_2]J_3 + 3{,}5\,H_2O$. Rötlich gelbe Nadeln. Löslichkeit bei 16°: 4,0 g Anhydrid/100 cm³ [396]).

Rhodanid, $[Co \cdot pn \cdot en_2](SCN)_3$. Kleine gelbe Nadeln. Löslichkeit bei 16°: 1,2 g Anhydrid/100 cm³ [396]).

Salze von $Cr(CN)_6'''$, $Co(CN)_6'''$, $Cr(C_2O_4)_3'''$, $Co(C_2O_4)_3'''$ sind beschrieben [396]).

Verbindungen anderer Amine

Tri-(2,3-diaminobutan)-kobalti-salze, $[Co \cdot bn_3]X_3$.

$(bn = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3)$

Bromid, $[Co \cdot bn_3]Br_3$, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Chloropentammin-chlorid und 2,3-Diaminobutan und nachherigen Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Kleine, orangerote Krystalle[269]).

Literatur S. 831.

Jodid, $[Co \cdot bn_3]J_3 \cdot 2\,H_2O$. Braungelbes Pulver, in Wasser leicht löslich [269]).
Rhodanid, $[Co \cdot bn_3](SCN)_3 \cdot 6\,H_2O$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich [269]).

Tri-(2,4-Diaminopentan)-kobalti-salze, $[Co \cdot ptn_3]X_3$

Diaminopentan, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)CH_3$ = ptn, kommt in einer optisch nicht spaltbaren α-Form (mit der Mesoweinsäure zu vergleichen) und einer racemischen, spaltbaren β-Form vor. Von beiden sind Komplexverbindungen dargestellt und zwar durch Einwirkung des Diamins auf Chloro-pentammin-kobalti-chlorid oder auf Dichloro-di(2,4-diaminopentan)-kobalti-chlorid [287]).

I. Salze des α-Diamino-komplexiones, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3]X_3$.

Chlorid, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3]Cl_3 \cdot 2\,H_2O$. Orangefarbige, tetragonal-bipyramidale Krystalle, D16° = 1,297. In Wasser wenig löslich [287]).

Perchlorat, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3](ClO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$. Sehr leichtlösliches Salz.

Bromid, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3]Br_3 \cdot 2\,H_2O$, in Wasser wenig löslich [287]).

Jodid, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3]J_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$, monoklin-prismatisch, in Wasser schwerlöslich [287]).

Nitrat, $[Co(\alpha\text{-}ptn)_3](NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$. Rhombisch-bipyramidale, leichtlösliche Krystalle. D18° = 1,387.
Wegen der Molekülasymmetrie sollen diese Stoffe in optisch aktive Komponenten spaltbar sein; tatsächlich konnte auch über das neutrale (rhomb.-bipyramidale) Tartrat ein linksdrehendes Jodid mit kräftiger Rotationsdispersion erhalten werden [287]).

II. Salze des β-Diamino-komplexiones, $[Co(\beta\text{-}ptn)_3]X_3$.

Perchlorat, $[Co(\beta\text{-}ptn)_3](ClO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$, äußerst leichtlösliche rote krystallinische Masse [287]).

Bromid, $[Co(\beta\text{-}ptn)_3]Br_3 \cdot 4\,H_2O$, rotbraune, ditrigonal-skalenoedrische Krystalle, in Wasser wenig löslich. D 16° = 1,477 [287]).

Jodid, $[Co(\beta\text{-}ptn)_3]J_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$, in kaltem Wasser schwerlöslich [287]).

Nitrat, $[Co(\beta\text{-}ptn)_3](NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$, triklin, rot, in Wasser leichtlöslich [287]).
Eine Spaltung in kobalt-aktive Komponenten ist nicht erreicht worden.

2,4-Diaminopentan-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Co \cdot ptn \cdot en_2]X_3$

Sowohl vom α- wie vom β-Diamin (s. oben) sind die Bromide $[Co\,en_2(\alpha\text{-}ptn)]Br_3$ und $[Co\,en_2(\beta\text{-}ptn)]Br_3$ dargestellt worden; sie krystallisieren beide monoklin-prismatisch [287]).

Tri(trans-1,2-diaminocyclopentan)-kobalti-salze, $[Co(cptn)_3]X_3$

(cptn = trans- NH_2 NH_2 [Cyclopentanring]). (Jaeger, Blumendal [242, 243])).

Trans-1,2-diaminocyclopentan läßt sich in die optischen Antipoden aufspalten; die cis-Form ist noch nicht bekannt.

Racemische Verbindungen.

Beim Erhitzen von 1,6-$[Cl_2Co\,cptn_2]Cl$ mit rac. trans-cptn, Zusatz von HCl und Eindampfen entsteht $[Co\,cptn_3]Cl_3$, das durch NaJ in das Jodid, durch Umsetzung mit Ag-salzen in die weiteren Verbindungen überzuführen ist.
Chlorid $[Co \cdot cptn_3]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$, blutrot, triklin-pinakoidal.

Literatur S. 831.

Jodid $[Co \cdot cptn_3]J_3 \cdot H_2O$, gelbbraun.

Chlorat $[Co \cdot cptn_3](ClO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$, blutrot, monoklin-prismatisch.

Perchlorat $[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3$, rote Nadeln, Lösl. s. Fig. 185; spaltet sich freiwillig in opt. Antipoden, s. unten.

Nitrat $[Co \cdot cptn_3](NO_3)_3$, rote Nadeln, wenig lösl.

Optisch aktive Verbindungen.

Aus heißen Lösungen des rac.-Perchlorats scheiden sich bisweilen Krystalle von aktivem $[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ aus, während beim Abkühlen vielfach rote Oktaeder von aktivem 12-Hydrat krystallisieren. Aus den Löslichkeitslinien (Fig. 185) ist ersichtlich, daß die aktiven Formen dem Racemat gegenüber oberhalb 0° metastabil sind, der Umwandlungspunkt dürfte bei $\sim -1{,}5^0$ liegen; die Oktaeder des akt. 12-Hydrates gehen daher bei Raumtemp. vielfach wieder in die rac. Nadeln über.

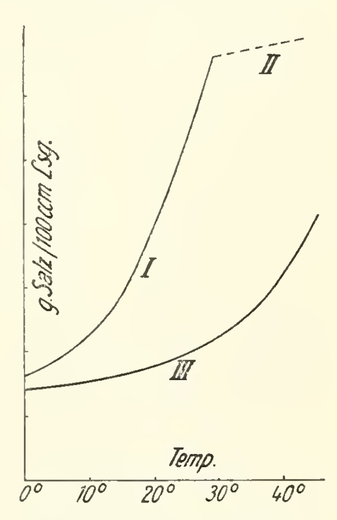


Fig. 185 = Löslichkeitslinien der Perchlorate von $[Co\ cptn_3]^{\cdots}$
I l-$[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3 \cdot 12 H_2O$
II l-$[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3 \cdot 1 H_2O$
III rac. $[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3$.

Die Oktaeder des akt. Perchlorat-12-Hydrates ließen sich (wegen des Fehlens kennzeichnender Flächen) durch Auslese nicht trennen. Dagegen gelingt die Zerlegung der Racemate leicht durch frakt. Krystallisation der Chloro- oder Bromotartrate, aus denen dann die anderen Salze gewonnen werden. — Unmittelbar erhält man aktive Verbindungen bei Einwirkung von d- und l-trans-cptn auf $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$; das aus l-cptn hergestellte Produkt, $[Co(l\text{-}cptn)_3]Cl_3 \cdot 4\,H_2O$ (ziegelrote Oktaeder), erwies sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften, insbesondere nach der zwischen $\lambda = 400$ und 700 mμ gemessenen opt. Drehung (Rotationsdispersion) seiner Lösung als identisch mit der durch Spaltung von rac. $[Co(cptn)_3]Cl_3$ entstehenden d-Komponente; hieraus ist zu folgern, daß die d-Antipoden ausschließlich l-cptn, die l-Antipoden dagegen d-cptn enthalten. Mit einer bestimmten Komplexkonfiguration ist also nur eine akt. Form der Base verträglich; vgl. dagegen die $[Co\,en_2\,cptn]^{\cdots}$-Verbindungen (S. 662).

d- und l-$[Co \cdot cptn_3]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$, krystallisieren aus heißer Lösung in blutroten hexag.-bipyramid. Krystallen, D 20° = 1,364.

d- und l-$[Co \cdot cptn_3]Cl_3 \cdot 4\,H_2O$
d- und l-$[Co \cdot cptn_3](ClO_3)_3 \cdot 12\,H_2O$
d- und l-$[Co \cdot cptn_3](ClO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$
d- und l-$[Co \cdot cptn_3](NO_3)_3 \cdot 4\,H_2O$
} Reguläre Oktaeder der pentagonal-ikosiedrischen Klasse.

d- und l-$[Co \cdot cptn_3](NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$, hexag.-bipyramidal.

d- und l-$[Co \cdot cptn_3]Cl \cdot l(d)$-tartrat $\cdot H_2O$. Das l-$[Co \cdot cptn_3]Cl \cdot d$-tartrat ist weniger löslich als die rechtsdrehende Komponente.

Di(trans-1, 2-diaminocyclopentan)-äthylendiamin-kobalti-salze, $[Co(cptn)_2en]X_3$.

Das Chlorid, $[Co(cptn)_2en]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$, wird beim Erhitzen von 1,6-Dichloro-di(diaminocyclopentan)-kobalti-chlorid (S. 733) mit Äthylendiamin — mit Triäthylendiamin-kobalti-chlorid gemischt — erhalten. Durch fraktionierte

Literatur S. 831.

Krystallisation wird das Salz gereinigt. Auch das Bromid (+ 1 H_2O) und das Jodid (0 H_2O) der Reihe sind dargestellt worden. Der Komplex $[Co(cptn)_2en]^{\cdots}$ zerfällt leicht in $[Co(cptn)_3]^{\cdots}$ und $[Coen_3]^{\cdots}$. Die Spaltung in optisch-aktive Komponente gelang nicht (Jaeger, Blumendal[242, 243]).

Trans-1, 2-diaminocyclopentan-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cocptnen_2]X_3$.

Man erhitzt 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid mit trans-Diaminocyclopentan, gibt HCl zu und fällt das Chlorid mit Alkohol. Folgende racemische Salze sind beschrieben worden[242, 243]:

Chlorid, $[Cocptn\cdot en_2]Cl_3\cdot 3\,H_2O$ Gelbe Krystalle.
Perchlorat, $[Cocptn\cdot en_2](ClO_4)_3\cdot 4\,H_2O$.
Bromid, $[Cocptn\cdot en_2]Br_3\cdot H_2O$ Orangebraun.
Jodid, $[Cocptn\cdot en_2]J_3$ Braunrote rhomb.-bipyramidale Krystalle.
Nitrat, $[Cocptn\cdot en_2](NO_3)_3\cdot 1\,H_2O$ Kleine braunrote Nadeln.
Bromid-d-tartrat, $[Cocptn\cdot en_2]Br\cdot d\text{-}C_4H_4O_6\cdot 1\,H_2O$.

Optisch aktive Verbindungen

werden erhalten durch Spaltung der beschriebenen Racemate sowie durch Einwirkung von akt. trans-cptn auf $[Cl_2Coen_2]Cl$. Das rac. $[Cocptn\cdot en_2]Br\cdot$d-tartrat liefert bei frakt. Krystallisation die entsprechende d-Verbindung, aus der durch Doppelzersetzung die anderen aktiven Salze erhalten werden, die in der Zusammensetzung den Racematen entsprechen.

Andererseits bilden sich aus d- oder l-trans-cptn und 1,2- oder 1,6-$[Cl_2Coen_2]Cl$ partiell-racemische, optisch aktive Verbindungen; das Bromid $[Co\cdot l\text{-}cptn\cdot en_2]Br_3\cdot 2\,H_2O$ (rote Krystalle) ist über das Tartrat spaltbar in die (nicht spiegelbildlich) isomeren Komplexe:

$$d\text{-}[Co\cdot l\text{-}cptn\cdot en_2]^{\cdots} \text{ und } l\text{-}[Co\cdot l\text{-}cptn\cdot en_2]^{\cdots}.$$

Aus dem Vergleich der Rotationsdispersionen dieser Stoffe und der aus den Racematen hergestellten opt. Antipoden ergibt sich, daß die letzten die Konfiguration d-$[Co\text{-}l\text{-}cptn\cdot en_2]^{\cdots}$ und l-$[Co\cdot d\text{-}cptn\cdot en_2]^{\cdots}$ besitzen müssen. Die Herstellung aller theoretisch möglichen aktiven und racemischen Kombinationen mit den beiden aktiven Basen erscheint bei $[Co\cdot cptn\cdot en_2]^{\cdots}$ nicht ausgeschlossen(vgl. S. 661).

Di(triaminopropan)-kobalti-salze, $[Co\,tpn_2]X_3$

($tpn = NH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$) (Mann, Pope[205, 210]).

Die α, β, γ-Triaminopropanmolekel nimmt 3 Koordinationsstellen in Anspruch. Folgende Konfigurationsmöglichkeiten kommen in Betracht:

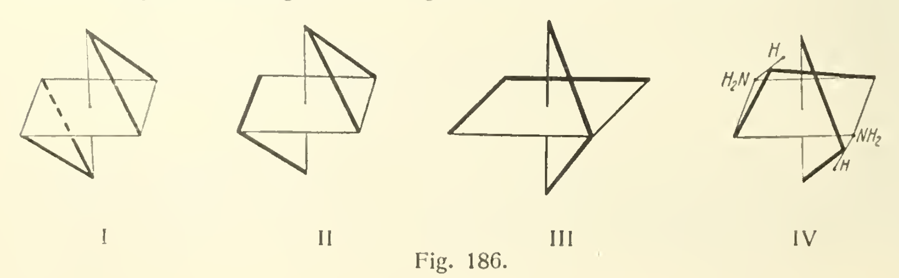


Fig. 186.

Die fetten Striche bedeuten Aminopropanmolekeln, deren NH_2-Gruppen sich in den Oktaederecken befinden. Formel II ist unsymmetrisch und läßt die Möglichkeit einer Spaltung in Spiegelbildisomere voraussehen; Versuche mit Hilfe von aktiver Camphersulfonsäure bzw. Bromcamphersulfonsäure optische Antipoden darzustellen, sind aber nicht gelungen. Formel III ist zwar symmetrisch, dürfte aber in der Wirklichkeit wenig stabil sein, indem eine Seitenverschiebung nach Art der Formel IV unten leicht eintreten wird, wobei die Konfiguration asymmetrisch wird.

Die ebenfalls symmetrische, dabei stabile Konfiguration I dürfte also die am meisten wahrscheinliche sein (vgl. auch Main Smith[431]).

Folgende Salze sind dargestellt worden[205, 210]:

Chlorid, $[Cotpn_2]Cl_3$, wird aus Chloro- oder Aquo-pentammin-kobaltichlorid bei Einwirkung von Triaminopropan erhalten. Es bildet orangefarbene Nadeln, die in heißem Wasser löslich sind und bei 312—314° unter Zersetzung schmelzen. Durch doppelte Umsetzung erhält man:

Jodid, $[Cotpn_2]J_3$, orangebraune Nadeln, in heißem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Rhodanid, $[Cotpn_2](SCN)_3$, hellbraune Prismen, die bei 286—288° unter Zersetzung schmelzen.

Außerdem sind dargestellt: Chloroplateat, d-Campher-β-sulfonat, d-α-Bromcampher-π-sulfonat, d-Campher-α-nitronat.

Tri-o-Phenylendiamin-kobalti-salze, $[Co(o\text{-}C_6H_4(NH_2)_2)_3]X_3$.

Das Chlorid dieser Reihe wird bei der Oxydation von Kobalt(2)-chlorid bei Gegenwart von Phenylendiamin oder besser bei der Umsetzung von Chloropentammin-chlorid mit dem Amin erhalten. Beim Fällen der Lösung mit Alkohol entsteht wasserfreies Salz, beim Verdunsten 1-Hydrat in braunen Prismen. Auch Nitrat (braun) und Jodid (dunkelbraun) sind dargestellt, ebenso eine Lösung der freien Base (Malitzki[334]). Mit m- und p-Phenylendiamin wurden entsprechende Verbindungen nicht erhalten.

α-Phenanthrolin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Co\,phen\,en_2]X_3$

(phen = [Strukturformel: N N]) (Jaeger[335]).

Racemverbindungen.

Das Chloro-sulfat der Reihe wird beim Kochen von Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid mit α-Phenanthrolin erhalten. Die übrigen Racemsalze sind durch doppelte Umsetzung zu gewinnen[335].

Bromid $[Cophen\cdot en_2]Br_3$.
Jodid $[Cophen\cdot en_2]J_3$, dunkelbraun, triklin-pedial, wenig löslich.
Chlorat $[Cophen\cdot en_2](ClO_3)_3\cdot H_2O$, dunkelbraun, rhomb.-bipyram.
Sulfat $[Cophen\cdot en_2]_2(SO_4)_3\cdot 12\,H_2O$, hellbraun, triklin-pinakoidal.
Sulfatchlorid $[Cophen\cdot en_2]Cl\cdot SO_4\cdot 2H_2O$, goldgelbe Nadeln, triklin.
Nitrat $[Cophen\cdot en_2](NO_3)_3$, triklin-pedial.
d-Tartrat $[Cophen\cdot en_2]_2(d\text{-}tartrat)_3\cdot 9H_2O$, gelbbraun, triklin-pedial.

Literatur S. 831.

Optisch aktive Verbindungen[335]).

Mit d-Weinsäure war Spaltung nicht zu erzielen, wohl aber mit d-Bromcamphersulfonsäure; es krystallisiert zuerst l-$[Co phen \cdot en_2]$d-camphersulfonat $\cdot 3 H_2O$ (gelb, triklin); aus diesem sind einige akt. Salze gewonnen worden, die heller und stärker löslich sind als die rac. Verbindungen. Ihre Lösungen zeigen stark anomale Rotationsdispersion; Kurvenverlauf ähnlich wie bei akt. $[Co en_3]^{\cdots}$.

d- und l-Jodid, $[Co phen \cdot en_2]J_3$, blaß orange.

d- und l-Chlorat, $[Co phen \cdot en_2](ClO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, orangegelbe Nadeln oder Prismen, monoklin.

Di(triaminotriäthylamin)-hexaäthylendiamin-trikobalti-salze, $[(Co en_2)_3 triam_2]X_9$[421]), (triam $= N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$).

Die Salze werden durch Einwirkung von Triaminotriäthylamin (das hier dreizählig wirkt) auf Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze dargestellt. Die hohe Valenzzahl des Kations, 9, die ohne Gegenstück dasteht, wird durch kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Die Salze sind rot bis braunrot, ihre Krystallform ist gemessen worden. Sie sind optisch nicht spaltbar; hieraus ist zu schließen, daß jedes Co $2NH_2$-Gruppen von 2 verschiedenen triam-Molekeln in trans-Stellung bindet, so daß die Gesamtkonfiguration

$$\left(\begin{array}{c} \diagup Co(en_2) \diagdown \\ triam — Co(en_2) — triam \\ \diagdown Co(en_2) \diagup \end{array} \right)$$

ist. Bei der gleichfalls möglichen Konfiguration: ($Co en_2 =$ triam-$Co en_2$-triam $= Co en_2$) sind zahlreiche Spaltungsmöglichkeiten vorhanden[421]).

Chlorid $[(Co en_2)_3 triam_2]Cl_9 \cdot 6 H_2O$, luteosalzfarbig.

Chlorat, Nadeln, sehr löslich.

Perchlorat ($6 H_2O$), rhombisch-bipyramidal, a:b:c = 1,175:1:0,5619.

Jodid ($0 H_2O$), blutrote Nadeln, rhomb.-bisphenoid., a:b:c = 0,6498:1:0,9959.

Jodat, nicht krystallisiert zu erhalten.

Rhodanid, braunrote Blättchen.

Sulfat $[(Co en_2)_3 triam_2]_2(SO_4)_9 \cdot 8 H_2O$, braunrot, rhomb.-bipyramidal, a:b:c = 1,0131:1:1,1277; Gefrierpunkte und Leitvermögen der Lösung sind gemessen.

Sulfat-chlorid $[(Co en_2)_3 triam_2]_2(SO_4)_3Cl_{12} \cdot 10 H_2O$, ditrigonal-skalenoedrisch.

Dithionat $[(Co en_2)_3 triam_2]_2(S_2O_6)_9 \cdot 18 H_2O$, gelbbraun, triklin-pinakoidal.

Nitrat ($4 H_2O$), rotbraun, monoklin-prismat., a:b:c = 1,2327:1:0,5582, $\beta = 64^0 34'$.

Tartratjodid $[(Co en_2)_3 triam_2](C_4O_6H_4)_3J_3 \cdot 3 H_2O$, braunrot-dichroitisch, monoklin-sphenoidisch.

Aquo-ammin-verbindungen.

Aquo-pentammin-kobalti-salze $[Co(H_2O)(NH_3)_5]X_3$.

(Roseosalze.)

Übersicht.

Die Aquo-pentammin-salze sind von Frémy[343]) entdeckt und ihrer charakteristischen Farbe wegen Roseokobaltsalze genannt worden. Näher beschrieben wurden sie von Gibbs, Genth[3]); das Verdienst der ersten gründlichen Untersuchung dieser Reihe gebührt Jörgensen[14]). Er hat Darstellungsmethoden angegeben, viele Salze beschrieben und ihre wahre Natur aufgeklärt.

Literatur S. 831.

Darstellung. Die Aquo-pentammin-salze entstehen neben anderen Verbindungen bei Oxydation ammoniakalischer Kobaltsalzlösungen; sie werden erhalten, wenn Monoacido-pentammin-salze hydratisiert, d. h. die Acidogruppen gegen Wasser ausgetauscht werden. Besonders leicht sind die Nitrato-, Bromo-, Chloro-Gruppen, sowie organische Anionen durch Wasser zu verdrängen, weniger leicht die Nitro- und die Rhodanato-Gruppen. Die Hydratisierung kann bisweilen durch Säuren erleichtert werden, meist löst man Acidosalze in Ammoniak und fällt durch Säuren[14]).

Die Krystallstruktur der Roseosalze ist vielfach mit der der Luteosalze weitgehend übereinstimmend.

Eigenschaften. Die Farbe der Roseosalze ist rot; gepulvert sind sie ziegelrot, größere Krystalle sind dunkelrot. Das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösungen weist im sichtbaren Gebiet ein Maximum bei etwa 500,0 $m\mu$ auf, das gegenüber dem der Hexamminsalze nach rot verschoben ist.

Bei einem Molekulargewicht, das von demjenigen der Hexamminsalze nur um eine Einheit verschieden ist, haben die Roseosalze eine etwas größere *Dichte* und entsprechend kleineres Molekularvolumen. Beim Ersatz eines Ammoniakmoleküls durch ein Wassermolekül tritt eine Kontraktion des Molekularvolumens von $\sim 2{,}5\ cm^3$ ein[214]).

Die *Löslichkeit* der Roseosalze ist bedeutend, etwa 4—5 mal größer als die der Luteosalze[188]). Diese Regel gilt aber nur bei den leichtlöslichen Salzen.

Kryoskopische und *Leitfähigkeitsdaten* der wäßrigen Lösungen bestätigen die auch auf chemischem Wege gewonnene Auffassung, daß Roseosalze ein 3-wertiges Ion $[Co{\cdot}H_2O(NH_3)_5]^{\cdots}$ enthalten und in 4 Ionen dissoziieren. Die elektrolytische Beweglichkeit des Kations beträgt bei 0° 160, bei 25° 314 Ohm^{-1} (Lamb, Yngve[162])).

Den Hexamminsalzen gegenüber sind die Aquo-pentammin-salze bei Gegenwart von Ammoniak metastabil; sie gehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Hexamminsalze über, wie Löslichkeitsbestimmungen in Ammoniak von Benrath, Pitzler[266]) beweisen (vgl. S. 673).

Andererseits werden die Aquosalze für sich in fester Form oder in Lösung mehr oder weniger schnell in Acido-pentammin-salze umgewandelt:

$$[Co{\cdot}H_2O(NH_3)_5]Cl_3 \rightleftarrows [Cl{\cdot}Co(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O.$$

Über die Geschwindigkeit dieser Reaktion und über ihr Gleichgewicht wird bei den Chloro-, Bromo- und Sulfato-pentammin-reihen berichtet (vgl. auch die einzelnen Salze).

In wäßriger Lösung werden Aquo-pentammin-salze auch durch *Hydrolyse* unter Bildung von Hydroxo-pentammin-salzen verändert. Der Vorgang mag durch folgende zwei gleichbedeutende Formeln ausgedrückt werden:

$$[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+} + OH^{1-} \rightleftarrows [HO{\cdot}Co(NH_3)_5]^{2+} + H_2O,$$
$$[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+} \rightleftarrows [HO{\cdot}Co(NH_3)_5]^{2+} + H^{1+}.$$

Das Gleichgewicht ist von Job[183]) durch elektrometrische Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration untersucht worden. Er findet $K' = C[\ ]^{3+}{\cdot}C_{OH^-}/C[\ ]^{2+} = 6\cdot10^{-10}$ bei 16°. Brönsted und Volqvartz[239]) bestimmen die Wasserstoffionenkonzentration nach 3 Methoden:

I. Katalyse von Diazoacetessigester,
II. Löslichkeit schwerlöslicher Salze in Lösungen verschiedener Acidität,
III. Hydratisierungsgeschwindigkeit von Nitro-aquo-tetrammin-salzen.

Literatur S. 831.

Folgende Werte der Gleichgewichtskonstante werden bei 15° erhalten:

$$C_{[]^{2+}} \cdot C_{H^+}/C_{[]^{3+}} = K'' = 5{,}07 \cdot 10^{-7} \text{ (Methode I)}$$
$$= 0{,}98 \cdot 10^{-6} \text{ (Methode II)}$$
$$= 1{,}17 \cdot 10^{-6} \text{ (Methode III).}$$

Die Konstante von Job, in die von B. und V. umgerechnet, gibt

$$K'' = 0{,}83 \cdot 10^{-5}.$$

Die *analytischen Reaktionen* der Roseosalze sind von Jörgensen[14]) angegeben worden. Besonders charakteristisch sind die Fällungsreaktionen mit Natriumpyrophosphat, Chloroplatinsäure + Schwefelsäure und Kaliumferricyanid (in schwach salzsaurer Lösung) (vgl. die entsprechenden Salze).

Salze von $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{\cdot\cdot\cdot}$.

Fluorid, $[Co\,H_2O(NH_3)_5]F_3$, wird durch genaues Neutralisieren von Hydroxopentammin-kobalti-hydroxyd (s. Hydroxyd, S. 668) mit Fluorwasserstoffsäure bei 0° dargestellt. Weinrote Krystalle; $D^{25}/_4 = 1{,}747$, Mol.-Vol. = 125,4. Das Salz ist mit dem Aquo-pentammin-kobalto-fluorid gleichräumig[211]).

Fluorid, saures $[Co\,H_2O(NH_3)_5]F_3 \cdot 6\,HF$, wird bei Verwendung eines Überschusses an Fluorwasserstoffsäure gebildet. $D^{25}/_4 = 1{,}975$, Mol.-Vol. 171,7[211]).

Chlorid, $[Co\,H_2O(NH_3)_5]Cl_3$, ist Handelspräparat; allgemeine Darstellungsverfahren s. S. 665; besondere Vorschriften bei Gibbs, Genth[3]), Rose[311]), Jörgensen[14]), Benrath[238]). Nach Jörgensen[45]) wird das Salz rein erhalten, wenn man reines Roseooxalat (S. 670) in verdünnter HCl löst und aus der Lösung Roseochlorid mit konzentrierter Salzsäure bei guter Kühlung fällt.

Das Chlorid stellt ein ziegelrotes krystallinisches Pulver dar.

Dichte: $D^{20}/_4 = 1{,}7629$[141]); $D^{25}/_4 = 1{,}776$, Mol.-Vol. = 151,3[158]); $D^{25}/_4 = 1{,}745$, Mol.-Vol. = 153,8[212]); D25° = 1,743, Mol.-Vol. = 154,1[213]).

Volumenkontraktion s. S. 636 sowie [214]) und [213]).

Die *Kante des Röntgenabsorptionsspektrums* ist von de Boer[216]) bestimmt worden; s. S. 638. *Magn. Suscept.* $\chi = -0.306 \cdot 10^{-6}$[112]).

Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die bei 17,5° gesättigte Lösung enthält 0,859 Mol/l[188]). Die Lösungswärme ist gleich −6,46 kcal/Mol[161]).

Die *Gefrierpunktserniedrigung* Δ beträgt 0,530° für Lösung mit 2,666%, 0,945° für Lösung mit 5,046% Salz (Petersen[24])).

Das *Leitvermögen* der wäßrigen Lösungen ist bei 25° gemessen (Werner, Miolati[37])); bei 0,8° fanden Lorenz, Posen[140])):

l/Aeq.	= 64	128	256	512	1024	∞
Λ (rez. Ohm)	= 49,94	52,10	53,30	55,24	57,48	(62,3—68)

Aus Leitvermögen und Gefrierpunkten hat Petersen[24]) die klassischen Dissociationsgrade berechnet.

Die *Lichtabsorption* der Lösungen zeigt im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet Maxima (λ Max.), für die folgende Werte angegeben sind (c = Mole/l; A = Mol. Absorptionskoeffizient):

c	λ Max. (mμ)	A		c	λ Max. (mμ)	A	
0,031	498,0	29,4	[105])	—	486,0	47,9	[304])
0,0156	505,0	21,9	[105])	0,001	512,8	—	[317])
0,0078	505,0	40,2	[105])	0,001	357,1	—	[317])
0,015	470,0	~45	[126])		345,5	52	[266])

Nach Shibata und Urbain[125]) kommt die gemessene Absorption in Wirklichkeit einem Gleichgewichtsgemenge von Aquo-pentammin- und Chloro-pentammin-chlorid zu, weil die Absorption des letzten von der oben angegebenen kaum verschieden ist.

Umwandlungen. In trocknem wie in gelöstem Zustand (neutrale oder HCl-Lösung) geht das Chlorid langsam in Chloro-pentammin-chlorid über; die Umwandlungswärme beträgt −2,14 kcal[161]):

$$[CoH_2O(NH_3)_5]Cl_3 \rightleftarrows [ClCo(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O$$ (s. etwa Benrath[238])).

Die Geschwindigkeitskonstante der linksläufigen Reaktion ist in Lösung bei 25°: k(log[10]) = $60 \cdot 10^{-6}$ Min^{-1} [104]); die der rechtsläufigen muß sehr viel kleiner sein, weil das Gleichgewicht zugunsten der linken Seite sehr weit verschoben ist.

Die Gleichgewichtslage obiger Reaktion ist bei 100° von Pers[103]), bei 70° von Lamb und Marden[104]) gemessen worden. Die Frage wird beim Chloro-pentammin-chlorid (S. 680) näher behandelt werden; hier sei nur erwähnt, daß bei 100° im Gleichgewicht 58 Mol-%, bei 70° in 0,005−0,05 m-Lösung in 0,01 −0,16 m-HCl 60—70% Aquo-pentammin-chlorid (von der Konzentration abhängig) vorhanden sind. Ein Vergleich dieser Werte und die oben angegebene negative Wärmetönung[161]) zeigen übereinstimmend, daß bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht zugunsten des Roseochlorides weit verschoben sein muß.

In alkalischer Lösung geht $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$ in $[OH \cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ über[183]).

Belichtung hat keine zersetzende Wirkung auf die Lösung des Salzes[228]).

$[CoH_2O(NH_3)_5]Cl_3$ addiert bei −21° 6 Mole Ammoniak. Von −12° bis −8,5° ist ein Triammin beständig; zwischen dieser Temperatur und + 38,5° besteht die feste Phase aus einem Gemenge von Tri- und Diammin, zwischen + 38,5° und + 66° aus Monoammin[204]).

Doppelsalze des Chlorides s. S. 671.

Chlorat, $[CoH_2O(NH_3)_5](ClO_3)_3 \cdot 1H_2O$. Aus Chlorid und $AgClO_3$. Prismatische, bei 100° zersetzliche, bei 150° explodierende Krystalle[101]). In Wasser bei 17,5° leichtlöslich[188]).

Perchlorat, $[CoH_2O(NH_3)_5](ClO_4)_3$ (auch mit 1 H_2O erhalten[101])). Aus Chlorid und $AgClO_4$[101]) oder aus Hydroxyd und $HClO_4$[241]). Rote reguläre Oktaeder, Kante des Elementarwürfels (mit 4 Molekeln) a = 11,32[241]). Löslichkeit bei 17,5°: 0,207 Mol/l[188]). Explodiert bei 250°[101]).

Bromid, $[CoH_2O(NH_3)_5]Br_3$, wird beim Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Lösung des Nitrates erhalten. Rote Oktaeder oder rhombische Tafeln[14]). D25° = 2,269, Mol.-Vol. = 177,1[213]). *Löslichkeit* in Wasser bei 17,5°: = 0,346 Mol/l[188]), *molare Lösungswärme* (25°): − 9220 cal[161]).

Gefrierpunktserniedrigung für Lösung mit 3,75%: 0,510°, mit 6,60%: 0,840°, mit 8,14%: 0,970° (Petersen[24])).

Die *Lichtabsorption* ist der des Chlorides sehr ähnlich[126]).

Die *molare Leitfähigkeit* bei 25° fanden Werner, Miolati[25]):

/Mol	= 125	250	500	1000	2000
μ (rez. Ohm)	= 354,6	388,5	414,9	438,8	463,8 (umgerechnet)

Aus dem Leitvermögen hat Petersen[24]) den klassischen Dissociationsgrad berechnet.

In fester Form und in Lösung geht das Bromid teilweise in Bromo-pentammin-bromid über. Im Gleichgewicht (von beiden Seiten identisch erreicht), enthält eine 0,01302-molare Lösung bei einer HBr-Konzentration = 0,02 und bei 70° 98,25% Aquo-salz[104]).

Literatur S. 831.

Bei tiefer Temperatur wird Ammoniak addiert und zwar bei – 21° 10,7 NH_3; zwischen – 21° und – 2° besteht die feste Phase aus einem Gemisch der Salze mit 10 und mit 8 NH_3, zwischen – 2° und + 21° aus den Salzen mit 8 und mit 3 NH_3 (Ephraim[204]).

Doppelsalze s. S. 671.

Bromat $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](BrO_3)_3 \cdot H_2O$, lachsrot, sehr löslich, bei 95° tritt Zersetzung ein[336]).

Jodid $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]J_3$, wird aus Hydroxyd oder Bromid mit HJ[14]) oder beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Chlorides mit einer konzentrierten Kaliumjodidlösung erhalten[188]).

Die Krystalle sind oktaedrisch; das Gitter enthält 4 Molekeln im Elementarkubus, die Gitterkonstante ist gleich 10,86 ÅE; berechnete Dichte = 2,82[245]); D 25° = 2,697, Mol.-Vol. = 201,3[213]).

Löslichkeit in Wasser bei 17,5° = 0,155 Mol/l[188]).

Neigung zum Übergang in $[JCo(NH_3)_5]J_2$ ist gering[14]).

Auch das Jodid addiert bedeutende Ammoniakmengen; unter – 18° besteht ein Salz mit 10 NH_3, zwischen – 18° und einer nicht genau festgelegten Temperatur feste Lösungen von Deka- und Hexa-Ammin, darüber bis + 56° Lösungen von Hexa- und Tri-Ammin[204]).

Hydroxyd, $[Co\ H_2O(NH_3)_5](OH)_3$, in Wirklichkeit Hydroxo-pentammin-kobalti-hydroxyd, $[HO \cdot Co(NH_3)_5](OH)_2$, wird durch Umsetzung von Silberhydroxyd mit einem Halogenid der Reihe oder von Sulfat mit Baryt dargestellt [3a, 5, 301]). Die Verbindung ist nur in Lösung als rote, stark basische Flüssigkeit bekannt. Die molare Leitfähigkeit ist von Lamb und Yngve[162]) bei 0° gemessen worden:

Mol/l × 10^3	33,21	6,66	1,335	0,2683
Verdünnung l/Mol	30,11	150,0	749,0	3727
μ (rez. Ohm)	223,4	244,7	261,8	286,8
α %	45,7	50,0	53,5	58,6
α' %	70,8	77,9	82,9	90,7

α ist der für eine 3-säurige Base, α' der für eine 2-säurige Base berechnete (klassische) Dissociationsgrad. Die α'-Werte sind also mit der Annahme der Bildung von Hydroxo-aquo-ion vereinbar. Weiter ist von Job[154]) bei der Leitfähigkeitstitration von Aquo-pentammin-sulfat gezeigt worden, daß das erste zugesetzte OH-Ion (auf 1 Co berechnet) nicht frei bleibt, sondern dem Komplex einverleibt wird. Die Leitfähigkeitstitration der Base mit Salzsäure hat ihre Auffassung als Hydroxo-pentammin-hydroxyd außer Zweifel gesetzt (Lamb, Stevens[301])).

Sulfat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$. Nach Jörgensen[45]) wird Chloropentammin-chlorid in Ammoniak gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird mit Roseosulfat geimpft und dann mit Alkohol gefällt. Auch eine Lösung von reinem Oxalat in verd. H_2SO_4 gibt bei langsamer Fällung mit Alkohol ein reines Salz[45]). Hochrote, tetragonale (1 : 1,0862) Krystalle, D 20° = 1,854[66]). Beim Trocknen über konz. H_2SO_4 (25°) werden 2,5 Mole H_2O abgegeben; der Rest entweicht erst bei höherer Temp. ohne Änderung des Komplexes[14, 196]).

Löslichkeit. Nach Jörgensen[14]) enthalten 1000 g ges. Lösung bei 17,2°: 10,45 g (0,0157 Mole), bei 27°: 16,93 g (0,0254 Mole) Salz, übereinstimmend finden Brönsted, Petersen[163]) bei 20° 0,016 Mole/l, während Ephraim[188]) für 17,5° 0,047 Mole/l — also recht abweichend angibt.

In neutraler oder saurer wässeriger Lösung findet Umwandlung von Roseosulfat bis zu einem Gleichgewicht in Sulfatosulfat statt; die 0,0087-molare Lösung in 0,01 m-H_2SO_4 enthält nach einiger Zeit bei 70° 43,5% $[CoH_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3$ (Lamb, Marden[104]); dementsprechend findet zeitliche Änderung des Leitvermögens statt (Matsuno[170])).

Bei der Leitfähigkeitstitration mit Baryt zeigt die Kurve nach Ausfällung eines Drittels der Sulfationen einen Knick, der Bildung von Hydroxo-pentamminsulfat entsprechend. Das Salz ist isoliert worden und hat die Formel

$$[HO \cdot Co(NH_3)_5]SO_4 \cdot 2\,H_2O$$ [154]).

Saure Sulfate mit 2—3 H_2SO_4 auf $1[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3$ sind in der älteren Literatur mehrfach beschrieben. — Aus Löslichkeitsbestimmungen bei 30° in Schwefelsäure steigender Konzentration schlossen Benrath, Würzburger[198, 238]), daß neutrales Sulfat als Bodenkörper bis ~ 15% H_2SO_4 (1,7 Mol/l) auftritt; von da an bis ~ 35% H_2SO_4 (4,5 Mol/l) ist das zinnoberrote

$$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 = 2[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]SO_4 \cdot SO_4H$$

neben Lösung beständig, während zwischen 35% und ~ 52% H_2SO_4 fleischfarbenes $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4 = [Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)(SO_4H)_4$ auftritt. Diese Angaben wurden von Job, Oui Tao[255]) nur z. T. bestätigt; sie fanden als Existenzgrenze des neutralen Sulfats 0,5 Mol H_2SO_4/l (5% H_2SO_4); von da bis 2 Mol H_2SO_4/l (17,7% H_2SO_4) entstehen Salzgemische veränderlicher Zusammensetzung, während zwischen 2 und 4,5 Mol H_2SO_4/l

$$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]SO_4 \cdot SO_4H \cdot H_2O$$

Bodenkörper ist. Wird jedoch in den zuletzt angegebenen Säuregrenzen bei 56° gearbeitet, so entsteht Sulfatosulfat, S. 718.

Sulfat-Doppelsalze:

Chlorat-sulfat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]ClO_3 \cdot SO_4$. Aus Hydroxyd und H_2SO_4-$HClO_3$-Lösung[241]). Rote kubische Krystalle, Gitterkonstante 10,73 ± 0,01, berechnete Dichte 1,825[253]).

Perchlorat-sulfat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]ClO_4 \cdot SO_4$. Kubische Krystalle, Gitterkonstante 10,89 ± 0,01, berechnete Dichte 1,826[253]).

Bromid-sulfat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Br \cdot SO_4$, entsteht aus Bromidlösung + H_2SO_4 (Jörgensen[14]), Hassel, Bödtker Naeß[241])). Rote isotrope Oktaeder; Kante des Elementarkubus = 10,45 Å[241]).

Jodid-sulfat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]J \cdot SO_4$ (nach Kranig[244]) mit 0,5 H_2O). Darstellung bei [8, 200, 241, 14]). Kleine Oktaeder; im Elementarkubus mit a = 10,62 sind 4 Molekeln[241]); D 20,5 = 2,149[432]). Die bei 17,5° gesättigte Lösung enthält 0,0163 Mol/l[188]).

Amidosulfonat, Imidosulfonat, Nitrilosulfonat, Hydroxylamintrisulfonat sind von Ephraim, Flügel[200]) beschrieben worden.

Sulfit, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_3)_3 \cdot 1\,H_2O$, wurde von Vortmann und Magdeburg[19]) aus Roseochlorid, später von Hofmann und Reinsch[43]) u. a. aus Carbonato-tetrammin-kobalti-salz beim Digerieren mit ammoniakalischem Ammoniumsulfit dargestellt. Bronzeglänzende, braungelbe Platten, in kaltem Wasser löslich. Vielleicht als $[SO_3Co(NH_3)_5]_2SO_3 \cdot 2\,H_2O$ aufzufassen, s. S. 717.

Auch die übrigen Säuren der sechsten Gruppe bilden Salze; man kennt ein Selenat[164]), Bichromat[188, 206, 336]), neutrale und saure Molybdate und Wolframate[302, 337, 482]).

Literatur S. 831.

Nitrat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](NO_3)_3$, wird durch Fällen einer Roseosalzlösung mit konzentrierter Salpetersäure, durch Hydratisierung von Nitrato-pentammin-kobalti-nitrat, durch Neutralisieren von Hydroxo-pentammin-salz mit Salpetersäure usw. erhalten[3, 14, 91, 45]).

Ziegelrote Prismen, monoklin, a:b:c = 0,7984:1:1,0338; $\beta = 94^0 57'$ [3, 66]).

Nach Feytis[112]) soll ein angebliches Hydrat mit $1 H_2O$ paramagnetisch sein ($\chi = +0.112 \cdot 10^{-6}$), was zweifelhaft erscheint.

Löslichkeit: 1 Teil Salz bei 15° in 20 Tln. Wasser (= 0,137 Mol/1000 g Lsg.)[14]); bei 17,5° enthält die ges. Lösung 0,153 Mol/l[188]). Bei 11° werden 0,127 Mol/1000 g Lsg. aufgenommen, durch Zusatz von HNO_3 wird die Löslichkeit beträchtlich herabgesetzt[198, 238]). Die mol. Lösungswärme beträgt: – 15,38 kcal[161]).

Für die *Lichtabsorption* der 0,015 m-Lösung fanden Luther, Nikolopulos[126]):

λ (mμ):	644	586	579	546	508,5	495	484	470	436	405
Abs.-koeff.:	0,5	2,0	6,1	22,8	51,3	47,0	45,1	42,0	21,4	14,9

Das *elektrische Leitvermögen* haben Werner, Miolati[37]) bei 25° bestimmt; bei 0° fand King[433]):

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024
μ (Ohm^{-1})	= 163,0	179,0	197,6	212,2	225,9	238,0

Das Salz ist in fester Form nicht vollkommen beständig; es wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam (im Verlaufe eines Jahres), bei 100° rasch in Nitrato-pentammin-nitrat um[14]). In wäßriger Lösung ist die Reaktion umkehrbar, die Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion

$$[NO_3Co(NH_3)_5](NO_3)_2 + H_2O \rightarrow [CoH_2O(NH_3)_5](NO_3)_3 + 0{,}48 \text{ kcal}$$ [161])

ist bei 25°: in neutraler Lösung K ($\log^{10}$) = 73–79 · 10^{-5} Min^{-1}, in 0,001 n HNO_3 71 · 10^{-5}, in 0,002 n HNO_3 58 · 10^{-5}, in 0,0146 n Na-acetat 66 · 10^{-5} [104]).

Nitrat, saures, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](NO_3)_3 \cdot HNO_3$, bildet hellrote Krystalle, die von Jörgensen[22]), sowie Benrath und Würzburger[198]) dargestellt wurden. Es entsteht aus Nitratlösungen mit mehr als 35% freier HNO_3[198]).

Sulfat-nitrat und Jodid-nitrat sind dargestellt worden[14, 200]).

Phosphate:

Orthophosphat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]PO_4 \cdot 2 H_2O$, durch doppelte Umsetzung erhalten; braunrote, wenig lösliche Krystalle, deren Leitvermögen eine Dissociation in 2 Ionen bestätigt (Klement[353])).

Orthophosphat, saures, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(PO_4H)_3 \cdot 4 H_2O$. Rote, wenig lösliche Krystalle[14]).

Pyrophosphat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_4(P_2O_7)_3 \cdot 12 H_2O$, fällt aus Roseosalzlösungen durch P_2O_7''''; rote hexagonale Nadeln, wenig löslich[10, 14]). Bildet ein Doppelsalz $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]NaP_2O_7 \cdot 11{,}5 H_2O$[14]).

Pyrophosphat, sauer, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]HP_2O_7$, große Prismen[17]).

Borat. Ein Ammoniumsalz $[CoH_2O(NH_3)_5](B_4O_7)_2 \cdot NH_4 + 10 H_2O$, und das entsprechende Kaliumsalz sind von Graf[299]) dargestellt und als doppelschalige Komplexe gedeutet worden.

Salze organischer Säuren.

Oxalat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$, wird erhalten aus einer Lösung von $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ in verd. Ammoniak durch Zusatz von $H_2C_2O_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$; wird von $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$ durch Lösen in NH_3 und Fällen mit $H_2C_2O_4$ befreit[17]).

Literatur S. 831.

Dies reine Salz dient als Ausgangsmaterial für andere Roseosalze. Ziegelrote Krystalle[186]). Löslichkeit in Wasser bei 17,5°: 0,0019 Mol/l[188]). $\chi = -0.218 \cdot 10^{-6}$[112]).

Sulfoacetat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_3\text{-}CH_2\text{-}CO_2)_2(SO_3\text{-}CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot H_2O$, aus Carbonato-pentammin-hydroxyd + freier Säure, karminrot[471]).

Mischsalze zweibasischer organischer Säuren YH_2 sind von Duff[186]) in den Typen $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Y \cdot NO_3$ und $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2Y(NO_3)_4$ erhalten worden, wobei die besondere Arbeitsweise dafür maßgebend ist, ob dieser oder jener Typus entsteht. Dargestellt sind die Salze von Bernstein-, Fumar-, Wein-, Adipin-, Methionsäure.

2,4-Dinitrophenolat und 2,6-Dinitrophenolat sind von Duff und Bills[218]) dargestellt worden; ihre Leitfähigkeit ist gemessen.

Pikrat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](C_6H_2N_3O_7)_3$. Löslichkeit bei 17,5°: 0,00024 Mol/l[188]).

Naphthalin-β-sulfonat, $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$. Löslichkeit bei 17,5°: 0,00064 Mol/l[188]).

Salze komplexer Chloro-, Bromo-, Cyano-Metallsäuren.

Zahlreiche Salze des Roseokomplexes ($[Co \cdot H_2O(NH_3)_5] = R$) mit Halogen- und Cyan-Metallanionen sind (insbesondere von Jörgensen[14]) und Benrath[197])) dargestellt worden; das Auftreten von Salzen mit 2 Anionen ist bemerkenswert. Viele dieser Salze sind wenig löslich.

Chloro- und Bromo-aurate: $RCl_2(AuCl_4)$ orangerot[8]) — $RSO_4(AuCl_4)$ orangerote Prismen[14]) — $RSO_4(AuBr_4)$ bronzebraune Nadeln[14]).

Chloro- und Bromo-zinkate und -cadmiate: $RCl_2(ZnCl_3)$ rot[187]) — $RCl(CdCl_3)_2 \cdot 3\,H_2O$[187, 213]) — $R(CdBr_3)_3$[187, 213]).

Chloro- und Bromo-mercurate: $RCl_2(HgCl_3)$ hochrot[14]) — $R(HgCl_3)_3 \cdot H_2O$, rosenrote Nadeln[8, 14]) — $RBr_2(HgBr_3)$ hellrot[187, 213]) — $R(HgBr_3)_3$[187, 213]).

Chloro- und Bromo-irideate: $R_2(IrCl_6)_3$ gelbbraun, unlöslich[173, 196]) — $R_2(IrBr_6)_3$ lederbraun[197]) — $RCl(IrBr_6)$ gelb, unlöslich[197]) — $R_2Cl_4(IrBr_6)$ gelbbraun[197]) — $R_2(SO_4)(IrBr_6)_2$ grau[197]) — $R_2(SO_4)_2(IrBr_6)$ Blättchen[197]) — $R_4(SO_4)_3(IrBr_6)_3$ schwarz[197]).

Chloro- und Bromo-plateate: $R_2(PtCl_6)_3 \cdot 6\,H_2O$, rotbraune Prismen, wenig löslich[14]) — $R(NO_3)(PtCl_6) \cdot H_2O$, braunrot[14]) — $RCl(PtCl_6) \cdot 0{,}5\,H_2O$, rotbraun[14]) — $R_2Cl_4(PtCl_6) \cdot 2\,H_2O$, ziegelrot[14]) — $R_2(SO_4)_2(PtCl_6)$, rotgelb[14]) — $R_2(C_2O_4)(PtCl_6)_2 \cdot 6\,H_2O$, rotgelbe Nadeln[33]) — $R_2(PtBr_6)_3 \cdot 4\,H_2O$, zinnoberrot[14]) — $RBr(PtBr_6) \cdot H_2O$, dunkelrote Prismen[14]).

Cyanoferriat, $R(Fe(CN)_6)$ (0,5 H_2O?), orangerot, sehr wenig löslich[3, 434]); trigonale Krystalle[182]); Krystallstruktur von Hassel, Salvesen[237]) bestimmt.

Cyanochromiat, $R(Cr(CN)_6)$ (0,5 H_2O?)[434]) granatrote trigonale Krystalle[182]).

Cyanokobaltiat, $R(Co(CN)_6)$[14, 434]), rote Prismen, trigonal[182]), Krystallstruktur ist bestimmt[237]), D 15° = 1,730[182]).

Aquo-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Co \cdot H_2O \cdot en_2 \cdot NH_3]X_3$ (Werner[106])).

Diese Verbindungsreihe, die der Theorie entsprechend in cis- und trans-Form auftritt, wird dargestellt durch eine in zwei Stufen verlaufende Hydratisierung von cis- oder trans-Chloro-(oder Bromo-)diäthylendiamin-ammin-kobalti-chlorid. Zuerst wird mit Kaliumhydroxyd oder Silberoxyd die Hydroxoverbindung erhalten, die dann in saurer Lösung in die Aquo-verbindung übergeht:

$$[ClCoen_2NH_3]Cl_2 \xrightarrow{+KOH} [HO\cdot Coen_2NH_3]Cl_2 \xrightarrow{+HCl} [CoH_2Oen_2NH_3]Cl_3.$$

Literatur S. 831.

Immer tritt hierbei eine teilweise Umlagerung ein, so daß stets beide Isomere entstehen. Die Umlagerung ist aber verschieden groß, weil einerseits die Bildung von cis-Verbindungen bevorzugt ist, andererseits die starken Basen die Umlagerung befördern, wie folgende Aufstellung zeigt:

Chloro-salz	Base	Aquo-salz cis	Aquo-salz trans	Chloro-salz	Base	Aquo-salz cis	Aquo-salz trans
cis	KOH	etwa 20%	etwa 80%	trans	KOH	50%	50%
„	AgOH	„ 100%	—	„	AgOH	—	annähernd 100%

Die Trennung der Isomeren geschieht durch konz. Salpetersäure, die das schwerlösliche trans-Nitrat ausfällt; aus der Mutterlauge wird das in Wasser sehr leicht lösliche cis-Nitrat mit Alkohol abgeschieden. Die Konfiguration der beiden Reihen ist durch Überführung in cis- und trans-$[ClCo\,en_2NH_3]$-salze festgestellt.

cis-Reihe: Die Spaltung in opt. Antipoden ist nicht versucht worden; doch gelang die Herstellung von akt. $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3](NO_3)_3$ aus akt. $[BrCo\,en_2NH_3]Br_2$, womit die Spaltungsmöglichkeit bewiesen ist (Werner[107]).

Bromid, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]Br_3 \cdot H_2O$, kleine rote Krystalle, leicht löslich[106]).

Nitrat s. oben.

trans-Reihe: Salze sind weniger löslich als die der cis-Reihe.

Bromid, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]Br_3 \cdot H_2O$, blaß ziegelrote Nadeln, löslich[106]).

Jodid, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]J_3 \cdot H_2O$, braunrote Prismen, weniger lösl. als Bromid[106]).

Nitrat, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3](NO_3)_3$, feuerrote Prismen[106]).

Chloroplatoat, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]_2(PtCl_4)_3 \cdot 2\,H_2O$, hellbraun, wenig lösl.[106]).

Chloroplateat, $[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]_2(PtCl_6)_3 \cdot 2\,H_2O$, rotbraun, sehr wenig lösl.[106]).

Diaquo-tetrammin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3$.

Diese Verbindungen sollten in 1,2- und 1,6-Form auftreten können; es ist bisher aber nur eine Reihe bekannt, die nach Bildungs- und Umwandlungsreaktionen als 1,2-Verbindungen zu betrachten ist.

Diese Salze sind von Vortmann[4, 11]) entdeckt, von Jörgensen[23]) zuerst untersucht worden. Man stellt sie dar durch Hydrolyse von Carbonato-tetrammin-kobalti-salzen in saurer Lösung:

$$[CO_3Co(NH_3)_4]X + H_2O + 2\,HX \rightarrow [Co(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3 + CO_2.$$

Die Salze sind hochrot und in Wasser im allgemeinen sehr leicht löslich. Zu ihrer Abscheidung muß konzentrierte Säure oder Alkohol verwendet werden. Die Fällungsreaktionen sind wenig charakteristisch; rote oder braune Niederschläge geben Chlorplatin- und Bromogoldsäure, Natriumpyrophosphat, Ammoniumoxalat[23]).

Oxalsäure gibt Oxalato-tetrammin-salz, Malonsäure aber Acido-aquo-salz[262]).

Die *Lichtabsorption* der Lösungen ist durch folgende Werte gekennzeichnet (c = Mole/l; λ = Absorptionsmax. in $m\mu$; A = Mol. Absorptionskoeffizient):

c	λ	A		c	λ	A	
0,031	513,0	52,5	[105])	—	502,5	53	[304])
0,0155	525,0	52,9	[105])	0,001	526,0	—	[125])
0,015	530,0		[126])	0,001	357,1	—	[125])

Vgl. hierzu „Lichtabsorption" S. 640.

Literatur S. 831.

Über die *Kinetik der Bildung* des Diaquo-komplexes wird bei der Carbonato-tetrammin-reihe berichtet (Pedersen[289]).

Chlorid, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$. Dunkelhochrote Oktaeder[23, 212]). $D^{25}/_4 = 1{,}783$, Mol.-Vol. = 151,2[212]). Löslichkeit bei 22°: 1,83 Mol/l[188]). Für das elektrische Leitvermögen (λ) fanden Lorenz, Posen[140]) bei 0,6°:

l/Aeq.	= 64	128	256	512	1024	∞
λ (rez. Ohm)	= 54,4	57,7	61,1	64,3	66,8	71,6

Das Salz geht bei 25° durch Salzsäure (0–30% HCl) in $[Cl\cdot Co\cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$ über (Benrath, Andreas[238])); in seiner alkalischen Lösung entsteht $[(OH)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$ (Job[183])).

Bromid, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Br_3$. Hochrotes Pulver (Oktaeder)[23]). Löslichkeit bei 22°: 1,67 Mol/l[188]). Leitvermögen bei 25° nach Werner, Miolati[25]):

l/Mol	= 125	250	500	1000	2000	
μ (rez. Ohm)	= 346	377	404	425	444	(umgerechnet)

Hydroxyd, vgl. Dihydroxo-tetrammin-kobalti-salze, S. 739.

Sulfat, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]_2(SO_4)_3\cdot 3\,H_2O$. Hochrote, quadratische Prismen[23, 129]); gibt bei 25° über H_2SO_4 von 1,7 mm H_2O-druck 3 Mole Wasser ab[196]). Löslichkeit in Wasser bei 22°: 0,175 Mol/l[188]). Unter Schwefelsäure mit mehr als 35% H_2SO_4 entsteht $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]_2(SO_4)_3\cdot 2\,H_2SO_4\cdot 4\,H_2O$ (Benrath[238])).

Selenat, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]_2(SeO_4)_3\cdot 3\,H_2O$. Hochrotes, leichtlösliches, leicht verwitterndes Salz[164]).

Nitrat, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_3$. Hochrote Prismen[188, 238]). Löslichkeit in Wasser: 1,03 Mol/l (22°)[188]). Die Löslichkeit in Ammoniaklösungen wachsender Konzentration ist von Benrath und Pitzler[266]) bei 25° bestimmt worden:

Mole NH_3/1000 Mole H_2O	= 81,3	142,0	239,4	294,7	319,7	341,2
Mole Kobaltkomplex/1000 Mole H_2O	= 19,6	24,2	32,1	36,3	31,4	29,3

Die Löslichkeit steigt also zuerst mit dem NH_3-Gehalt, nimmt dann aber stark ab (ähnlich verhalten sich auch andere Komplexe). Diese Erscheinung ist durch die (bei hohen NH_3-Konzentrationen beschleunigte) Umwandlung von $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdots}$ in das viel weniger lösliche $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ bedingt, das demnach in NH_3-Lösung den NH_3-ärmeren Komplexen gegenüber allein stabil ist. Daher dürften die angegebenen Zahlen auch keine Gleichgewichtswerte sein.

Hexacyanokobaltiat, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Co(CN)_6$, wurde von Jörgensen[23]) als karmoisinrotes Krystallpulver erhalten; seine Krystallstruktur—Rhomboeder mit a = 12,81 Å und α = 112°4′ — haben Hassel, Salvesen[237]) ermittelt.

Es sind außerdem die Salze von H_3PO_4[353]), $H_4P_2O_7$[23]), $NH_2\cdot SO_3H$[200]), $H_2C_2O_4$[353, 188]), Sulfoessigsäure[471]), Pikrinsäure[188]), Naphthalin-β-sulfosäure[188]) beschrieben. Erwähnenswert sind ferner einige Salze mit 2 Anionen, nämlich $(SO_4\cdot Br)$[188]), $(SO_4\cdot ClO_4)$[188]), $(SO_4\cdot AuBr_4)$[23]), $((SO_4)_2\cdot PtCl_6)$[23]) $((SO_4)_2\cdot IrBr_6)$[197]).

Diaquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_2en_2]X_3$.*)

Die Salze dieser Reihe enthalten die beiden Wassermolekeln entweder in cis- oder in trans-Stellung (Werner u. Mitarb.[85, 106, 415])). Die Konfiguration ist festgestellt durch Bildung der cis-Reihe aus $[CO_3\cdot Coen_2]Cl$ und durch Übergang

*) Das Hydroxyd dieser Reihe wird bei Dihydroxo-diäthylendiamin-kobalti-salzen (S. 740) behandelt.

Literatur S. 831.

in cis-$[(NO_2)_2Co\,en_2]$-Salze sowie durch Umwandlung der trans-Reihe in 1,6-$[(NO_2)_2Co\,en_2]^{\cdot}$.

Cis-Reihe, 1,2-$[Co(H_2O)_2en_2]X_3$[85, 106, 415]**.**

Die dieser Reihe zugehörigen Salze werden durch folgende Methoden erhalten.

1. Aus den Hexaäthylendiamin-hexol-tetrakobalti-salzen (S. 830) bei Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure.
2. Aus den Tetraäthylendiamin-tetrol-trikobalti-salzen (S. 828) in derselben Weise.
3. Aus Dinitrato-diäthylendiamin-kobalti-salzen durch Eindampfen mit Salpetersäure.
4. Aus Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-salzen durch Hydratation.
5. Aus den cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salzen durch Neutralisation.

Die cis-Salze sind rubinrot; ihre Lösungen sind stark rot oder gelbrot, Absorptionsspektrum s. S. 727. Dargestellt wurden Chlorid ($2\,H_2O$), Bromid ($2\,H_2O$), Sulfat (anhydrisch), Nitrat ($1\,H_2O$), alle in Wasser leicht löslich. Chlorid und Bromid gehen beim Aufbewahren, wenn vollkommen säurefrei, in die entsprechenden cis-Diacido-salze über. Wenn nicht säurefrei, werden statt dessen die trans-Diacido-salze gebildet[85, 106]. Das Bromid wird von Oxalsäure fast quantitativ in Oxalato-diäthylendiamin-bromid übergeführt; bei der Einwirkung von Malonsäure wird trans-Dibromo-diäthylendiamin-bromid gebildet[262].

Trans-Reihe, 1,6-$[Co(H_2O)_2\,en_2]X_3$[85, 106, 415]**.**

Die Salze werden aus den trans-Diisorhodanato-diäthylendiamin-salzen durch Hydratisierung oder aus den trans-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-salzen durch Behandlung mit Säuren gewonnen. Die braunroten, leicht löslichen Salze geben schwach braunrot gefärbte, sauer reagierende Lösungen, deren Absorptionsspektrum (Matsuno[170], Uspensky, Tschibisoff[230]) in Fig. 187, S. 727 mitgeteilt ist.

Dargestellt sind Chlorid ($2\,H_2O$), Bromid ($2\,H_2O$), Sulfat (anhydrisch), Dithionat (anhydrisch), Nitrat (anhydrisch), Rhodanid ($^1/_2\,H_2O$)[85, 106].

Diaquo-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_2tn_2]X_3$.

($tn = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$) (Lindenberg[76]).

Nitrat, $[Co(H_2O)_2tn_2](NO_3)_3$, wird beim Eindampfen der Lösung von Nitro-aquo-di(trimethylendiamin)-kobalti-nitrat mit Salpetersäure gewonnen:

$$[NO_2CoH_2Otn_2](NO_3)_2 + HNO_3 + H_2O \rightarrow [Co(H_2O)_2tn_2](NO_3)_3 + HNO_2.$$

Violette Nadeln, die bei 80° in $[(NO_3)_2Co\,tn_2]NO_3$ übergehen.

Diaquo-dipyridin-diammin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]X_3$.

(Werner[87]).

Aus Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-chlorid (S. 735) wird durch Einwirkung von Pyridin bei Gegenwart von Kaliumchlorid ein Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-chlorid (S. 697) gebildet, das mit konzentrierter Salzsäure das Chlorid der Reihe gibt:

$$[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl + 2\,py \rightarrow [HO\cdot Co\cdot H_2O\cdot py_2\cdot(NH_3)_2]Cl_2 + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]Cl_3.$$

Die Oktaederformel läßt 5 isomere Salzreihen erwarten; festgestellt wurde, daß die 2 H_2O-Molekeln die 1,6-Stellung einnehmen. Beim fraktionierten Ab-

scheiden des Chlorides wurden drei verschiedene Formen derselben Zusammensetzung erhalten (graues Krystallpulver, braunrote Krystalle, grünlich-graue bis gelbbraune Prismen), die vielleicht isomer sind. Alle Formen sind in Wasser mit bräunlichroter Farbe und stark saurer Reaktion leicht löslich. Sie werden dabei unter Bildung von Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-salz hydrolysiert:

$$[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]Cl_3 \rightleftarrows [HO \cdot CoH_2O \cdot py_2(NH_3)_2]Cl_2 + HCl.$$

Chlorid, $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]Cl_3 \cdot 2\,H_2O$ s. oben[87]).

Bromid, $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]Br_3 \cdot 2\,H_2O$, gelbbraune Krystallblätter, wenig löslich[87]).

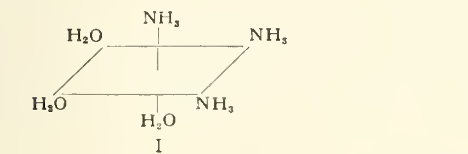
Sulfat (saures), $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4$, braunviolette Krystallblätter, löslich[87]).

Selenat (saures), $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2](SeO_4)(HSeO_4)$, braunrote Prismen, stärker löslich als Sulfat[203]).

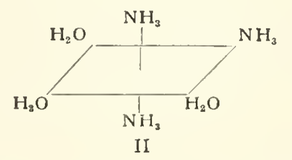
Nitrat, $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2](NO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$, rote Krystalle, wenig löslich[87]).

Triaquo-triammin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]X_3$.

Die Oktaederformel läßt 2 isomere Triaquo-triammin-komplexe voraussehen, ein 1, 2, 3- oder cis-Triammin (I) und ein 1, 2, 6- oder trans-Triammin (II):



I



II

Die Salze der cis-Reihe sind rotviolett, die der trans-Reihe dunkelviolett Die Absorptionsspektren gehören zwei verschiedenen Klassen an und dienten als Mittel zur Konfigurationsbestimmung (Matsuno[170])), indem ihre Analogie mit den Spektren der $[Co(H_2O)_2en_2]$-verbindungen berücksichtigt wurde.

Cis-Reihe, 1, 2, 3-$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]X_3$.

Die Salze werden durch Hydrolyse von Trinitrato-triammin-kobalt (S. 790) dargestellt (Jörgensen[26]), Werner[77])).

Chlorid, $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$. Hellrotviolettes Pulver, in Wasser mit blauroter Farbe leicht löslich. Die Dichte $D\ ^{25}/_4 = 1{,}8114$, das Mol.-Vol. = 149,1[212, 215]). Nach Brönsted und Volqvartz[239]) ist die Dissociationskonstante bei unendlicher Verdünnung, in derselben Weise wie bei dem Tetra-aquo-diammin-komplex bestimmt, bei 15°: $2{,}0 \cdot 10^{-5}$.

Nitrat, $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3](NO_3)_3$, karmoisinrotes, zerfließliches Salz[26, 77]); Darst. der Lösung s. [239]).

Bekannt sind weiter das Sulfat-perchlorat ($3\,H_2O$)[253]) und das Chloroplateat[26]).

Trans-Reihe, 1, 2, 6-$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]X_3$.

Chlorid, $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$, wird durch Hydrolyse von Dichloro-aquo-triammin-kobalti-chlorid gewonnen[170]). Dunkelviolette Krystalle, die beim Erhitzen auf 100° keine Gewichtsänderung zeigen; das Wasser ist also komplexgebunden.

Literatur S. 831.

Tetraaquo-diammin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]X_3$.

Ein Nitrat dieser Reihe wird in unbeständiger, karminroter Lösung erhalten, wenn Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-nitrat (S. 736) mit Silbernitrat umgesetzt wird[239]). In Lösung ist das Komplexkation nach

$$[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+} \rightarrow [HOCo(H_2O)_3(NH_3)_2]^{2+} + H^+$$

hydrolysiert. Die Dissociationskonstante $K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{[HOCo(H_2O)(NH_3)_2]^{2+}}}{C_{[Co(H_2O).(NH_3)_2]^{3+}}}$ wird nach drei Methoden bei 15 und 20° bestimmt: $K\ (15^0) = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$, $K(20^0) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$. Die Dissoziationskonstante bei unendlicher Verdünnung, K_0, nach der Näherungsformel berechnet: $\log K_0 = \log K + 2\sqrt{\mu}$, wo μ die Ionenstärke ist, hat den Wert $K_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ bei 15°.

Pentaaquo-ammin-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_5A]X_3$, sind unbekannt.

Hexaaquo-kobalti-salze, $[Co(H_2O)_6]X_3$,
werden unter den nicht-komplexen Kobaltisalzen behandelt.

Salze der zweiwertigen Kationen $[X^{1-}CoA_5]^{2+}$.

Kennzeichnend für die Acidopentammine ist eine nicht ionogen gebundene Acidogruppe. Vertreter dieser Klasse sind bereits von Genth[1]), Fremy[343]) und anderen beschrieben, aber erst Gibbs, Genth[3a]) trennten sie deutlich von den Roseosalzen. Jörgensen[5]) hat die Verschiedenheit im Verhalten der Säurereste festgestellt und auf die Mannigfaltigkeit der Purpureosalzreihen hingewiesen.

Die Zahl der Anionen, die Acidopentammine liefern, ist beträchtlich; nicht nur alle häufigeren einwertigen Säurereste sondern auch zwei- und mehrbasische liefern diese Verbindungen. Während bei einwertigen Anionen die Formulierung eindeutig ist, gibt es bei zwei- und mehrwertigen Säureresten mehrere Möglichkeiten. In jedem Falle nimmt der Säurerest nur eine Koordinationsstelle ein (weil bei Anwesenheit von 5 Ammingruppen nicht mehr verfügbar sind). In jedem Fall wird auch durch die Bindung eines zweibasischen Säurerestes X″ die Komplexladung um 2 Einheiten vermindert. Das kann aber auf verschiedene Weise geschehen, wie folgende Formeln zeigen:

$$\text{I}\ [X''\{Co(NH_3)_5\}_2]^{....} \quad \text{und} \quad \text{II}^{\cdot}\ [(NH_3)_5CoX'']^{\cdot} \leftarrow$$

Der Unterschied liegt darin, daß X″ in I ausschließlich im Komplex (an 2 Co-Atome), in II innerhalb und außerhalb des Komplexes (an 1 Co-Atom) gebunden ist. Sind bei derartigen Stoffen komplexe und ionogene Anionen identisch, so erhält man Isomere z. B.

$$\text{I}\ [C_2O_4\{Co(NH_3)_5\}_2](C_2O_4)_2 \quad \text{und} \quad \text{II}\ [C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2C_2O_4.$$

Ähnliche Verhältnisse treten auch für drei- und mehrbasische Säuren auf.

Unter den Acidopentamminen sind jene besonders erwähnenswert, die amphotere Molekeln z. B. Glykokoll enthalten: solche Molekeln nehmen 2 Koordi-

nationsstellen ein, indem der saure Teil der Molekel als Acidogruppe, der andere Teil als Ammin wirkt (s. S. 712).

Man teilt die Acidopentammine in Gruppen ein, die durch Übereinstimmung des komplex gebundenen Acidorestes gekennzeichnet sind. Geordnet werden diese Gruppen nach der in diesem Werk üblichen Reihe der Anionen, beginnend mit der 7. Gruppe des periodischen Systems. Der besseren Übersicht wegen sind die Verbindungen des Typus $[X''Co(NH_3)_5]Y'$ in einer besonderen Abteilung zusammengestellt, während solche vom Typus $[X''\{Co(NH_3)_5\}_2]Y'_4$ bei den übrigen eingereiht wurden.

Acidogruppen der 7. Gruppe des periodischen Systems.

Fluoro-pentammin-kobalti-salze, $[F \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Das Fluorid, $[F \cdot Co(NH_3)_5]F_2$, scheint von Birk[332]) bei Einwirkung von NH_3 auf $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$ (70—80°) als rotbraunes Krystallpulver erhalten zu sein (Analyse fehlt).

Fluoro-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[F \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3]X_2$.

(Seibt[319])).

Cis-Reihe, 1,2-$[F \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3]X_2$.

Fluorid, $[F \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3]F_2$, wird aus 1,2-Aquo-diäthylendiamin-ammin-kobalti-bromid dargestellt. Rotes Krystallpulver, das als Ausgangsmaterial bei der Darstellung der übrigen (wasserfreien) Salze (Perchlorat, Bromid, Dithionat, Nitrat, Rhodanid) dient.

Trans-Reihe, 1,6-$[F \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3]X_2$.

Diese Salze werden aus 1,6-$[Co \cdot H_2O \cdot en_2 \cdot NH_3]Br_3$ analog dargestellt. Beschrieben sind Fluorid, Bromid und Dithionat, die hellrote Krystallpulver bilden[319]). Die Absorption beider Reihen ist von Lifschitz und Rosenbohm[153]) sowie Gordienko[119]) bestimmt worden. Dieser fand für cis-Bromid Absorptionsmaxima bei 492 und 348 mμ sowie ziemliche Übereinstimmung zwischen cis- und trans-Bromid.

Chloro-pentammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

(Chloropurpureosalze)

Übersicht.

Die Chloro-pentammin- oder Chloro-purpureo-kobalti-salze werden immer gebildet, wenn ammoniakalische Kobaltosalzlösungen bei Gegenwart von Chlorionen oxydiert werden; sie sind auch leicht in analysenreiner Form darzustellen. Es ist deshalb kein Zufall, daß sie das älteste Beispiel eines Kobaltammines sind. Von Claudet[333]) und Genth[1]) entdeckt und in der Folgezeit von mehreren Forschern[343, 437]) untersucht, wurden sie von Jörgensen[5]) einer ersten gründlichen Bearbeitung unterzogen. Auch deshalb bieten die Purpureosalze ein größeres Interesse dar, weil sie in dem komplexgebundenen Chloratom einen relativ leicht beweglichen Baustein besitzen, der durch andere Gruppen ersetzt werden kann.

Die Konstitution der Salze ergibt sich aus der Tatsache, daß sämtliche Salze für jedes Kobaltatom 1 Chloratom enthalten, das in Lösung von Silberionen nicht ausgefällt wird. Die daraus folgende 2-Wertigkeit des chlorhaltigen,

Literatur S. 831.

positiven Iones wird durch Messungen der Gefrierpunkte, der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Überführungszahl bestätigt.

Die Dichte und das Molekularvolumen der Salze sind mehrfach bestimmt worden (vgl. die einzelnen Salze). Das Molekularvolumen ist nicht aus denen der Bestandteile additiv zu berechnen, indem das Ammoniakvolumen bei der Bildung des Komplexes eine bedeutende Verminderung erfährt, die jedoch etwas kleiner ist als die bei Bildung der Hexamminsalze eintretende[214]).

Die „effektive Atomnummer" der Salze beträgt 27 (Co) + 1 (Cl) + 10 (5 NH_3) – 2 (Anionen) = 36. Die Salze besitzen also eine Art Edelgaskonfiguration und sind deshalb diamagnetisch; die Susceptibilität ist von der Größenordnung $-0.3 \cdot 10^{-6}$; vgl. S. 637.

Das Röntgenabsorptionsspektrum[229]) weist 2 Absorptionskanten auf, wie dies immer bei Verbindungen mit komplexgebundenem Chlor der Fall ist.

Die molare Löslichkeit der Salze ist geringer als die der Aquo-pentamminsalze, von derselben Größenordnung wie die der Hexamminsalze, größer aber als diejenige der Bromo- und Jodo-pentammin-salze.

Die Salze sind purpurrot gefärbt. Das Absorptionsspektrum der Lösungen ist von mehreren Forschern untersucht worden. Übereinstimmend wird ein Maximum der Absorption bei $\lambda = 520{,}0\ m\mu$ angegeben, außerdem ein Maximum im Ultraviolett bei $\lambda = 350{,}0\ m\mu$. Dem Hexamminkomplex gegenüber ist das Maximum um $\sim 50\ m\mu$ nach rot verschoben.

Samuel und Mitarbeiter[475]) geben folgenden Werte für die Maxima (Hauptmaxima fett) an:

$$\lambda(m\mu) = 585,\ \mathbf{525} \cdots\cdots 460 \cdots\cdots \mathbf{345}\,(312) \cdot\cdot 280,\ 245$$

In wäßriger Lösung erleiden die Salze eine Hydratisierung, die zur Bildung von Aquo-pentammin-salz führt, s. S. 665. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Lamb und Marden[104]) gemessen worden, die Geschwindigkeit der Rückbildung von Benrath[238]).

In ammoniakalischer Lösung ist der Chloro-pentammin-komplex metastabil und wird langsam in den Hexamminkomplex verändert[266]).

Die Lösungen der Purpureosalze geben mit folgenden Reagentien charakteristische, analytisch empfehlenswerte Fällungen[45]): verdünnte Salzsäure, Chloroplatinsäure, Fluorokieselsäure.

Salze von $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]^{..}$.

Chlorid $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$, ist Handelspräparat.

Darstellung. Die Gewinnung aus oxydierten ammoniakalischen $CoCl_2$-Lösungen wird vielfach beschrieben z. B. bei [1, 333, 343, 425, 311]); mit Chlorkalk hat Mills[356]) oxydiert. Eine Arbeitsvorschrift von Sörensen[27]) sei mitgeteilt: Die Lösung von 20 g $CoCO_3$ in möglichst wenig verd. HCl wird mit 250 cm³ konz. NH_3 und 50 g Ammoniumcarbonat (in 250 cm³ H_2O) versetzt und 3 St. durch Lufteinleiten oxydiert. Nach Zugabe von 150 g NH_4Cl dampft man zum Brei ein, setzt HCl bis zur Vertreibung aller CO_2 und bis zur schwach sauren Reaktion zu, macht wiederum mit NH_3 schwach und mit weiteren 10 cm³ konz. NH_3 stark ammoniakalisch und kocht, bis alles Tetramminsalz verschwunden ist. Die sodann mit 300 cm³ konz. HCl versetzte Lösung wird wiederum $^3/_4$ St. erwärmt und scheidet beim Abkühlen $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ ab; dies enthält aber noch etwas $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, dessen Entfernung bei Jörgensen[435]) beschrieben ist. Reindarstellung auch bei Garrick[494]).

Zur Reinherstellung von Kobalt (Trennung von Nickel) wird $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ gern benutzt (vgl. ds. Bd. S. 86).

Eigenschaften. Das Salz ist krystallographisch von Topsöe[12, 13]) und von Jaeger[66]) untersucht worden. Die Krystalle sind rhombisch-bipyramidal mit a:b:c = 0,9825:1:1,5347.

Dichte: D 10° = 1,836[66]); $D^{15}/_4$ = 1,805[5]); D 25° = 1,819[158]); $D^{25}/_4$ = $1{,}787_5$, Mol.-Vol. = 140,4[212]); $D^{25}/_4$ = 1,783, Mol.-Vol. = 140,5[213]).

Die Kontraktion bei der Bildung aus den Elementen ist gleich 62,8%[213]).

Magnet. Massen-Suscept.: $\chi = -0{,}295 \cdot 10^{-6}$ [112]); $\chi = -0{,}286 \cdot 10^{-6}$ [152, korr. nach 324, 325]); $\chi = -0{,}53 \cdot 10^{-6}$ [209]).

Das *K-Röntgenabsorptionsspektrum* weist zwei Absorptionskanten auf, nach Stelling[229]): λ_1 = 4384,6 XE, λ_2 = 4391,8 XE; nach Aoyama[236]): λ_1 = 4382,8 XE, λ_2 = 4390,5 XE.

Die *Löslichkeit* in Wasser ist ziemlich gering und beträgt (in Mol/l) bei 0°: 0,0089[161]); bei 0°: 0,00914[163]); bei 19°: 0,017[188]); bei 20°: 0,018[163, 492]); bei 25°: 0,0225[266]); bei 29,7°: 0,0242[161]); bei 50°: 0,040[161]). Diese Werte liegen auf einer ziemlich glatten Kurve. — In Gegenwart von HCl wird die Löslichkeit sehr stark vermindert; sie beträgt bei 25° bei 1% HCl: 0,0034, bei 10% HCl: 0,00067 Mol/1000 g H_2O[436, 266]).

Die *molare Lösungswärme* ist bei 25°: — 12,42 kcal; aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit wird der Wert — 13,44 kcal berechnet[161]).

Dichte der Lösungen s. Tab. 11.

Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösungen[142]):

Äq. Konz. × 10³ = N	2	5	10
Δ t/2 N	5,44	5,357	5,178
i = Δ t/2 N·1,85	2,93	2,883	2,787
α (kryoskopisch) %	96,0	94,2	89,4
α (Leitfähigkeit) %	95,6	92,8	89,3

Die Werte entsprechen einem 3-ionigen, starken Elektrolyten. Die in den letzten beiden Zeilen der Tabelle angeführten Werte der kryoskopisch und aus Leitfähigkeitsdaten berechneten Dissociationsgrade zeigen gute Übereinstimmung.

Das *Absorptionsspektrum* der Lösung ist mehrfach untersucht worden. Für die Lage der Maxima sind folgende Werte angegeben (Nebenmaxima in Klammern):

1. Max. (mμ) bei	520[105])	540[126])	520[304])	513[317])	516 (525)[291])	525 (585)[475])
2. „ „ „	—	—	—	357[317])	345[291])	345[475]).

Für den mol. Absorptionskoeffizienten (A), der von Valla[105]) und Luther, Nikolopulos[126]) zuerst gemessen wurde, seien neuere Zahlen von Colmar, Schwartz[304]) mitgeteilt:

λ (mμ) =	450	460	470	480	490	500	510	520	540	560
A =	24,2	30,4	33,4	37,5	40,9	43,1	46,1	47,5	44,0	34,6

Die spektrale Transmission der Lösungen ist von Mellon und Martin bei 3 Konzentrationen bestimmt worden[222]), die Beziehung zwischen Farbe und Konzentration von Mellon[344]).

Das *elektr. Leitvermögen* ist mehrfach gemessen worden, s. Tab. 11; ältere Werte bei Werner, Miolati[29]).

Literatur S. 831.

Tabelle 11. Äquivalentleitvermögen Λ von $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ in rez. Ohm.

Harkins, Hall, Roberts[142])					Lorenz, Posen[140])	
Äqu./l × 10^3	l/Äq.	Λ (0°)	Λ (25°)	Dichte $^{25}/_4$	v	Λ (18°)
17,8	56,2	65,0	120,7	0,99821	32	98,69
8,384	119,3	69,15	130,2	0,99760	64	106,1
3,728	268,2	72,8	136,8	0,99729	128	112,8
0,8891	1125	75,25	142,8	0,99710		
0,3021	3310	77,0	144,7	—	∞	124,1

Die *Überführungszahlen* dieses Salzes sind von Lorenz, Posen[140]) ermittelt worden; sie ergeben nach den ziemlich verwickelten Rechnungen der Verfasser eine weitere Bestätigung des Zerfalls in 3 Ionen.

Umwandlungen von $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$.

Während dies Salz in fester Form auch unter Salzsäure sehr beständig ist (z. B. Benrath[436])), wird es in neutraler oder schwach saurer Lösung mehr oder weniger verändert, wie aus Untersuchungen von Pers[103]) und Lamb, Marden[104]) hervorgeht. Bei 100° tritt nach längerer Zeit in neutraler (nicht aber in salzsaurer) Lösung vollständige Zersetzung unter Abscheidung eines Kobaltoxydes ein. Bei niedriger Temperatur wird dieser Vorgang allerdings unmerklich (vgl. jedoch Lichtzersetzung S. 681).

In neutraler Lösung geht das Salz bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydrolyse in Aquo-pentammin-kobalti-chlorid über: $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O \rightleftarrows [CoH_2O(NH_3)_5]Cl_3$.

Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion, durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt, ist bei 25°: $k(\log^{10}) = 60 \cdot 10^{-6}\ Min^{-1}$, was einer Vermehrung des Leitvermögens um etwa 12% im Verlauf von 40 Stunden entspricht.

Das Gleichgewicht zwischen Purpureo- und Roseochlorid ist ebenfalls von Pers[103]) und Lamb, Marden[104]) untersucht worden. Die Zahlenwerte für 70° und 100° sind bereits beim Roseochlorid (S. 667) mitgeteilt worden; sie lassen erkennen, daß $[CoH_2O(NH_3)_5]^{\cdots}$ vorherrschend ist. Das Gleichgewicht wird von beiden Seiten erreicht. Teilweiser Ersatz der Salzsäure durch Chloride hat auf die Gleichgewichtslage keinen Einfluß. Die Verschiebung des Gleichgewichtes bei Änderung der Säurekonzentration hängt also von den Cl'-Ionen, nicht von den H˙-Ionen ab. Die Messungen von 8 verschiedenen Gleichgewichtssystemen haben als Resultat gegeben, daß der Ausdruck $C_R \times C_{Cl'}^{0,46} / C_P$ = konstant = 0.68 ist. (C_R = Gesamtkonzentration von Roseo-, C_P von Purpureosalz.)

Die Formel ist die von Storch-Bancroft modifizierte Formel der elektrolytischen Dissoziation. Die Hydratation des Chloro-pentammin-komplexes ist also als Ionisierung des komplexgebundenen Chloratomes mit darauffolgender Hydratisierung des gebildeten Komplexes zu betrachten:

$$[ClCo(NH_3)_5]^{++} \rightarrow Cl^- + [CoH_2O(NH_3)_5]^{+++}.$$

Die Affinität der Reaktion ist gleich − 275 cal. [104]).

Die Reaktionswärme beim Übergang von Chloropentammin in Aquopentammin ist von Lamb, Simmons[161]) zu + 2,14 kcal bestimmt worden.

Literatur S. 831.

Chloro-pentammin-chlorid ist in Lösung schwach lichtempfindlich und zerfällt bei 25° unter Abscheidung von Kobaltoxyd in 0.001 molarer Lösung im unfiltrierten Licht der Quarzlampe in 60 Min. zu einem Betrag von 3.5%[227]).

Die Fällungskonzentration (Koagulationswert) bei der Sedimentation von Arsentrisulfidsol ist gleich 0.55 Millimol/l, etwa 7 mal größer als bei dem 3-wertigen Hexamminkomplex[114]).

Die Lösung hat Oxydasewirkungen, dagegen keine Peroxydase- und Katalasewirkungen[264]).

Saure Chloride konnte Benrath[436]) nicht erhalten.

Doppelsalze s. S. 683. NH_3 wird bei −21° nicht angelagert[204]).

Chlorit, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5](ClO_2)_2$, leichtlösliches, beim Schlag explosiv zerfallendes Salz[190]).

Chlorat, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5](ClO_3)_2$, rote tetraedrische Krystalle[101]).

Perchlorat, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5](ClO_4)_2$, rotbraune, explosive Nadeln[101]). Löslichkeit in Wasser: 0,0917 Mol/l (19°)[188]).

Bromid, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Br_2$, wird aus der Lösung des Sulfates oder Chlorides mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt. Rotviolette Oktaeder, dem Chlorid sehr ähnlich[5]).

Dichte D 25° = 2,15, Mol.-Vol. = 157,3[213]); D17° = 2,163[6]); $D^{25}/_4$ = 2,244, Mol.-Vol. = 151,2[221]).

Löslichkeit: bei 0° = 0,00725 Mol/l[163]); bei 14,3° = 0,0138 Mol/l[5]); bei 19° = 0.0178 Mol/l[188]); bei 20° = 0,0161 Mol/l[492]). Wesentlich höher ist der Wert von Benrath, Pitzler[266]): bei 25° = 0,053 Mol/l. HBr erniedrigt die Löslichkeit stark[266]).

Die *Lichtabsorption* einer 0,015 m-Lösung fällt im Bereich $\lambda = 682,0-405,0\ m\mu$ mit der des Chlorides vollständig zusammen[126]).

Elektrizitätsleitung ist von Werner, Miolati[37]) bestimmt.

In wäßriger Lösung wird das Bromid hydratisiert; Messungen fehlen.

Das reziproke System

$$[ClCo(NH_3)_5]Cl_2 + 2HBr \rightleftarrows [ClCo(NH_3)_5]Br_2 + 2HCl$$

ist von Benrath und Pitzler[266]) untersucht und mit Hilfe von Jäneckes Quadratkoordinaten dargestellt worden. Das Existenzgebiet des Bromides ist nur sehr schmal; Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden.

Doppelsalze des Bromides s. S. 683. NH_3 wird bei −21° nicht angelagert[204]).

Jodid, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]J_2$, dunkel bräunlichviolette Oktaeder[5]). D25° = 2,417, Mol.-Vol. = 179,3[213]); $D^{25}/_4$ = 2,502, Mol.-Vol. = 173,3[221]). *Löslichkeit* bei 19°: 0,0418 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0464 Mol/l[492]).

Das Salz addiert bei tiefer Temperatur 6 NH_3, die bei −8° und darüber wieder abgegeben werden[204]); auch Jod wird zu einem Polyjodid angelagert[5]). Doppelsalze s. S. 683.

Jodat, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5](JO_3)_2$. Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0.002 Mol/l[163]).

Azid, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5](N_3)_2$, aus Sulfat + $Ba(N_3)_2$, dunkelrote Krystalle[455]).

Normales Sulfat, $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]SO_4(aq.)$ wird erhalten, wenn das Chlorid mit 3 Molen H_2SO_4 verrieben, der Brei in mäßigen Mengen warmen Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt wird. Ist die Lösung so verdünnt, daß die Krystallisation erst in der Kälte beginnt oder kühlt man schnell, so krystallisiert

---

2-Hydrat; bei Krystallisation in der Wärme bildet sich Anhydrid. Dies ist bei Raumtemperatur gegen 2-Hydrat metastabil (Jörgensen[5])), Benrath[436]); s. hierzu die Löslichkeiten.

2-Hydrat: Purpurrote, rhombische(?) Krystalle[5]), die bei 18° ~ 18 mm Dampfdruck haben und daher schnell verwittern; unter H_2SO_4 von 0—13% H_2SO_4 beständig[436]). Löslichkeit bei 19°: 0,0344 Mol/l[188]); bei 20°: 0,029 Mol/l[163]); bei 25°: 0,0422 Mol/1000 g Lsg.[436]).

Anhydrid: Braunschwarze Oktaeder[5]); Löslichkeit bei 25°: 0,075 Mol/1000 g Lsg.[436]). Die Elektrizitätsleitung der Lösung ist von Werner, Miolati[37]) gemessen worden.

Saure Sulfate. Durch Löslichkeitsbestimmungen des neutralen Sulfats in H_2SO_4 steigender Konz. hat Benrath[436]) festgestellt, daß zwischen 13 und 48% H_2SO_4 $[ClCo(NH_3)_5]_4SO_4(SO_4H)_6$, zwischen 48 und 75% H_2SO_4 $[ClCo(NH_3)_5](SO_4H)_2$ als Bodenkörper auftritt. Die sauren Sulfate sind andererseits durch Verreiben von Chlorid mit überschüssiger H_2SO_4 und Zusatz von wenig Wasser oder Alkohol erhalten worden[5, 342]).

$[Cl\cdot Co(NH_3)_5]_4SO_4(SO_4H)_6$ bildet dunkelviolette Prismen[5, 436]); rhombisches System; D 17° = 1,769[66]). Wahrscheinlich übereinstimmend mit diesem Salz ein von Biltz, Alefeld[82]) als $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]_2SO_4(SO_4H)_2$ formulierter Stoff.

$[Cl\cdot Co(NH_3)_5](SO_4H)_2$; Darstellung s. oben; rotviolett, wenig löslich, geht beim Umkrystallisieren aus H_2O in norm. Sulfat über [342, 436]).

Thiosulfat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]S_2O_3$, bräunlichrote, rhombische Krystalle[5]), Löslichkeit bei 19°: 0,00102 Mol/l[188]); wird beim Liegen langsam in das isomere Thiosulfato-pentammin-chlorid verändert[280]). Vgl. S. 719.

Selenat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]SeO_4$, hellrote, wenig lösliche Krystalle[164]).

Chromat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]CrO_4$, ziegelrotes Krystallpulver[5]); Löslichkeit bei 19°: 0,00041 Mol/l[188]); Leitvermögen bei [123]).

Bichromat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]Cr_2O_7$, rötlichgelbe Blätter oder granatrote rhombische Prismen[5]); Löslichkeit bei 19°: 0,005 Mol/l[188]).

Molybdat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]MoO_4$, tiefrot, unlöslich[276]). Salze von Phosphor-Molybdänsäuren bei[5]).

Nitrat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$, wird aus dem Chlorid bei der Umsetzung mit Salpetersäure erhalten. Rote, mikroskopische Oktaeder[5]).

Magnet. Susceptibilität $\chi = -0,248 \times 10^{-6}$ [152]). Das *K-Röntgenabsorptionsspektrum* ist mit dem des Chlorides (S. 679) fast identisch[229]). Löslichkeit bei 19°: 0,0434 Mol/l[188]); bei 20°: 0,046 Mol/l[163, 492]). Elektrisches Leitvermögen der Lösung nach Werner, Miolati[37]):

l/Mol	64	128	256	512	1024	2048	
μ (rez. Ohm):	203,1	214.3	226,1	235,5	242,9	247,3	(umgerechnet)

Für die Geschwindigkeit der Umwandlung in Roseosalz, die nach der 1. Ordnung verläuft, fanden Lamb, Marden[104]) $k(\log^{10}) = 55 \times 10^{-6}\ Min^{-1}$.

Carbonat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]CO_3\cdot 4,5\,H_2O$ aus Chlorid + Ag_2CO_3; violettrote, leicht lösliche Blätter[5]).

Oxalat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]C_2O_4$, rechtwinkelige Prismen[5]); Löslichkeit bei 19°: 0,00074 Mol/l[188]); bei 0°: 0,00036 Mol/l[163]). Leitvermögen bei [123]).

Pikrat, $[Cl\cdot Co(NH_3)_5](C_6H_2(NO_2)_3O)_2$, braungelbe Nadeln[5]); Löslichkeit bei 19°: 0,00017 Mol/l[188]).

Literatur S. 831.

Fluosilicat $[Cl\cdot Co(NH_3)_5]SiF_6$, violettrote, rhombische Blättchen[5]); Löslichkeit bei 19°: 0,00111 Mol/l[188]).

Außerdem sind dargestellt und beschrieben worden Doppelsalze mit Quecksilberchlorid[5, 123]), Quecksilberbromid[5]), Quecksilberjodid[5, 172, 187]), Wismuthjodid[172]).

Salze der Halogenosäuren von Platin und von Iridium sind auch dargestellt worden[5, 173, 196]); die Löslichkeit des Chloroplatinats beträgt bei 0°: 0,000091 Mol/l[163]).

Chloro-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Cl\cdot Co\cdot en_2\cdot NH_3]X_2$.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf trans-Dichloro-diäthylendiamin-salze hat Jörgensen[20]) Salze dieser Reihe erhalten, die von Werner[106]) als cis-Verbindungen (Umlagerung!) erkannt worden sind. Zur trans-Reihe gelangt man durch Oxydation von trans-Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-rhodanid mittels Wasserstoffperoxyd[106]); vgl. auch unten S. 684.

Die Salze beider Reihen sind blaurot gefärbt, die trans-Verbindungen etwas blaustichiger. Zur Unterscheidung eignen sich vor allem die Dithionate, die, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heißer Lösung so charakteristisch verschieden krystallisieren, daß sie sofort erkenntlich sind. Das cis-Dithionat bildet dabei derbe Kryställchen, das trans-Dithionat lange, glänzende Nädelchen. Mit flüssigem Ammoniak reagieren die trans-Verbindungen schnell unter Bildung von Diäthylendiamin-diammin-salzen, die cis-Verbindungen fast nicht[106]).

Cis-Reihe, $1,2\text{-}[Cl\cdot Co\cdot en_2\cdot NH_3]X_2$[20,106]).

Wegen der relativen Leichtlöslichkeit der Salze ist die Zahl der Niederschlagsreaktionen ziemlich gering. Rote Fällungen in verschiedenen Tönen geben sofort oder (meistens) beim Stehen: S_2O_6'', SiF_6'', $PtCl_6''$, $PtCl_4''$, Cr_2O_7''. Keine fällende Wirkung oder aber erst beim Zusatz von Alkohol zeigen: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure[20]).

Racemate (sämtlich wasserfrei).

Chlorid wird dargestellt aus $1,6\text{-}[Cl_2Coen_2]Cl$ und konz. NH_3; rubinrote Prismen[106, 107]); Die Lichtabsorption der Lösung zeigt Maxima bei 520 und 365, Minima bei 415 und 325 mμ[119]). Magnet. Massensuscept. $\chi = -0{,}321 \times 10^{-6}$ [152]); $\chi = -0{,}324 \times 10^{-6}$ [355]).

Tab. 12. El. Leitvermögen bei 25° nach Werner, Herty[54]):

l/Mol =	125	250	500	1000	2000	
Chlorid: μ (Ohm⁻¹) =	216,5	227,2	235,7	245,0	247,1	(umgerechnet).
Nitrat: μ (Ohm⁻¹) =	217,8	231,4	241,3	253,6	263,5	(umgerechnet).

Chlorid-perchlorat $[ClCoen_2NH_3]Cl\cdot ClO_4$, rote längliche Prismen[106]).

Dithionat, rote Prismen[20, 106]); wenig löslich s. oben.

Nitrit, ziegelrotes Krystallpulver, lagert sich leicht um[106]).

Nitrat, blaßkarmoisinrote Nadeln, leicht löslich[20]); Leitvermögen s. Tab. 12.

Optisch aktive Verbindungen.

Spaltung des cis-Komplexes erfolgt leicht durch Teilkrystallisation des d-Bromcamphersulfonats; die d-Form krystallisiert zuerst in roten Prismen, später die l-Form in Nadeln. Aus diesen Salzen sind die aktiven Bromide (über Dithionat) leicht zu erhalten[107, 263]).

d- und l-Bromid, kirschrote Blätter[107]); d-Form hat $\chi = -0{,}292 \cdot 10^{-6}$ [355]) und spez. Drehung $[\alpha]_C = +43{,}1^0$ [107]); für die l-Form gilt: $\chi = -0{,}305 \cdot 10^{-6}$ [355]) und $[\alpha]_C = -43{,}0^0$ [107]); ähnliche Drehwerte auch bei [263]). — Das l-Bromid oxydiert im rac. 3,4-Dioxyphenylalanin die l-Komponente schneller als die d-Komponente.

Für d- und l-Bromcamphersulfonat sind angegeben: $[\alpha]_C = +69.5^0$ und $+31.5^0$ [107, 263]).

Trans-Reihe, 1,6-[Cl·Co en$_2$ NH$_3$]X$_2$ [106]).

Darstellungsmethoden: 1. Oxydation von 1,6-Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-salz mit Perhydrol:

$$1{,}6\text{-}[Cl \cdot SCN \cdot Coen_2]X + 4H_2O_2 + HX \rightarrow 1{,}6\text{-}[Cl \cdot Coen_2NH_3]X_2 + CO_2 + H_2SO_4 + 2H_2O.$$

2. Erhitzen von 1,6-Nitro-diäthylendiamin-ammin-chlorid mit konzentrierter Salzsäure.

3. Einwirkung einer absolut methylalkoholischen Lösung von Ammoniak auf 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid.

Folgende Salze sind beschrieben worden[106]):

Chlorid, (1 H_2O), hellrubinrote Prismen, sehr löslich[106]).

Chlorid-perchlorat, $[Cl \cdot Coen_2NH_3]Cl \cdot ClO_4$, hellrote glänzende Blättchen, leicht löslich[106]).

Chlorid-hydrosulfat, $[Cl \cdot Coen_2NH_3]Cl \cdot (SO_4H)$, rubinrote Tafeln[106]).

Dithionat, (1 H_2O), blaurote dünne Nadeln, wenig löslich[106]), s. oben.

Chloro-diäthylendiamin-hydroxylamin-kobalti-salze, [Cl·Co(NH$_3$O)en$_2$]X$_2$ [49]).

Trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid (säurefrei) wird mit Hydroxylaminhydrochloridlösung und Natriumacetat verrieben, wobei man das Chlorid obiger Reihe erhält. Aus dem Chlorid werden die übrigen Salze hergestellt. Wenn keine Umlagerung stattgefunden hat, sind die Salze trans-Verbindungen.

Chlorid (0H_2O), rubinrot, krystallinisch; löslich[49]).

Bromid (0H_2O), rotes Pulver[49]).

Bichromat (0H_2O), orangerote Krystalle; langsam im Dunkeln, schnell im Licht zersetzlich[49]).

Nitrat (0H_2O), hellrote Nadeln; löslich[49]).

Auch Chloroauriat und Chloroplatoat sind dargestellt[49]).

Chloro-äthylamin-diäthylendiamin-kobalti-salze, [Cl·Co·ätn·en$_2$]X$_2$.
(ätn = $C_2H_5 \cdot NH_2$) (Meisenheimer[202])).

Das Chlorid wird aus trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid durch Einwirkung von Äthylamin leicht erhalten. Die Konfiguration, wenn auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit trans-, ist nicht mit Bestimmtheit bekannt[202]).

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot ätn \cdot en_2]Cl_2 \cdot 1H_2O$. Tief rubinrote Krystalle, in Wasser und in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Die Lösung ist auch beim Kochen beständig.

Jodid, $[Cl \cdot Co \cdot ätn \cdot en_2]J_2$, ist dem Chlorid ähnlich, jedoch in Wasser weniger löslich.

Chloro-allylamin-diäthylendiamin-kobalti-salze, [Cl·Co·alln·en$_2$]X$_2$.
(alln = $C_3H_5 \cdot NH_2$) (Meisenheimer, Kiderlen[202])).

Das trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid, mit Allylamin behandelt, gibt das Chlorid der Reihe. Die Salze werden mit Hilfe von d-π-Bromcampher-

Literatur S. 831.

sulfonsäure nicht enantiomorph gespalten, was eine Bestätigung der trans-Konfiguration ist.

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot alln \cdot en_2]Cl_2 \cdot H_2O$, violettrote rhomb. Blättchen, löslich in H_2O und konz. HCl; in Lösung beständig. — Aus cis-$[Cl_2Coen_2]Cl$ wurde analog ein wasserfreies Chlorid (Quadern) erhalten, das sehr zersetzlich ist und vielleicht einer cis-Form entspricht[202]).

Bromid, (0 H_2O), dunkelviolettrote Blättchen, weniger löslich als Chlorid[202]).

Jodid, (0 H_2O), dunkelviolettrote Tafeln, sehr wenig löslich[202]).

Dithionat, (0 H_2O), violettrosa Krystalle, unlöslich[202]).

Nitrat, (0 H_2O), sechsseitige dichroitische Prismen[202]).

Chloro-anilin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot Anilin \cdot en_2]X_2$.

Aus trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid läßt sich ein komplexgebundenes Chloratom durch 1 Mol Anilin leicht verdrängen unter Bildung des Chlorides. Auch cis-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid gibt dieselbe Verbindung, obgleich langsam, etwas schneller das cis-Chloro-aquo-diäthylendiamin-chlorid. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß dieser Reihe die trans-Konfiguration zuzuschreiben ist, und daß sie erst durch Umlagerung aus den cis-Salzen entsteht. Eine Bestätigung findet diese Auffassung in der Tatsache, daß eine Spaltung in optisch aktive Salze nicht gelingt (Meisenheimer, Kiderlen[202])).

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot Anil \cdot en_2]Cl_2 \cdot H_2O$, rotviolette, sechsseitige Prismen; ziemlich löslich; beständig[202]).

Bromid, ($^1/_2 H_2O$), rotviolette, sechsseitige Prismen; weniger löslich als Chlorid[202]).

Jodid, (0 H_2O), dicke, rotbraune Prismen; weniger löslich als Bromid; in Lösung bei 40—50° zersetzlich[202]).

Chloriddithionat, $[Cl \cdot Co \cdot Anil \cdot en_2]_2Cl_2 \cdot S_2O_6$, violettfarbige prismatische Nadeln; wenig löslich[202]).

Nitrat, (0 H_2O), dunkelrote Krystalle; leicht löslich, auch in konz. HCl[202]).

Chloridnitrat, $[Cl \cdot Co \cdot Anil \cdot en_2]Cl \cdot NO_3$, violettrosafarbige Nadeln[202]).

Chloro-para-toluidin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot tdn \cdot en_2]X_2$.

(tdn = p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$) (Meisenheimer, Kiderlen[202])).

Das Chlorid dieser Verbindungsreihe wird durch Einwirkung von p-Toluidin auf cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiamin-chlorid gewonnen. Über die Konfiguration läßt sich auf Grund der Darstellung also keine Aussage machen. Spaltung in optische Antipoden, die auf cis-Konfiguration deuten würde, ist nicht ausgeführt. Weil aber die analog dargestellte Chloro-anilin-reihe wahrscheinlich trans-Form hat, ist dieselbe Konfiguration auch hier wahrscheinlich[202]).

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot tdn \cdot en_2]Cl_2 \cdot H_2O$, schimmernde braun- oder violettrote Blätter; löslich, aber nicht sehr gut; in Lösung zersetzlich[202]).

Bromid, (1 H_2O), braunrote und violettrote Blätter.

Jodid, (0 H_2O), rotbraune, sechsseitige Prismen; schwerlöslich; unbeständig[202]).

Dithionat, (0 H_2O), braunrosafarbige Nadeln; wenig löslich[202]).

Literatur S. 831.

Chloro-benzylamin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot bzl \cdot en_2]X_2$.

(bzl $= C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$) (Meisenheimer, Kiderlen[202])).

Das Chlorid der Reihe wird aus trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid durch Einwirkung von Benzylamin gewonnen. Es tritt dabei eine teilweise Umlagerung ein, und die beschriebenen Salze sind in Wirklichkeit ungetrennte Gemische von cis- und trans-Salzen. Das Chlorid gibt nämlich mit d-Ammonium-π-bromcampher-sulfonat teils das d-π-Bromcampher-sulfonat des nicht spaltbaren trans-Komplexes mit der molaren Drehung $[M]_{orange} = + 520^0$, teils von der linksdrehenden cis-Form dunkelrote, lange Nadeln mit der molaren Drehung $[M]_{orange} = + 365^0$ und von der rechtsdrehenden cis-Form tiefrote Krystallkörner mit der molaren Drehung $[M]_{orange} = + 680^0$. Nach Abzug der Rotation der aktiven Säure erhält man also als Wert der molaren Drehung des cis-Komplexes $[M]_{orange} = \pm 160^0$.

Folgende Salze, deren Einheitlichkeit noch zweifelhaft ist, sind beschrieben worden[202]):

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot bzl \cdot en_2]Cl_2 \cdot H_2O$, violette, flache Nadeln; ziemlich löslich; aus 60%igem Alkohol wasserfrei[202]).

Bromid, ($^1/_2$ H_2O), lilafarbiger Niederschlag; ziemlich löslich[202]).

Jodid, (0 H_2O), braune sechsseitige Tafeln; schwer löslich[202]).

Chloriddithionat, $[Cl \cdot Co \cdot bzl \cdot en_2]_2Cl_2 \cdot S_2O_6$, himbeerrote Nadeln; schwer löslich[202]).

Nitrat, (0 H_2O), rosafarbige Blätter; weniger löslich als Chlorid[202]).

Chloro-pyridin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot py\, en_2]X_2$.

Die Verbindungen werden aus den trans-Dichloro-diäthylendiamin-salzen durch Behandeln mit Pyridin leicht gewonnen. Sind wahrscheinlich trans-Verbindungen. Folgende Salze sind beschrieben worden (Vogel[69])):

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot py \cdot en_2]Cl_2$, dunkelrote Krystalle; leicht löslich[69]).

Bromid, $[Cl \cdot Co \cdot py \cdot en_2]Br_2$, dunkelrote Tafeln; etwas löslich[69]).

Jodid, $[Cl \cdot Co \cdot py \cdot en_2]J_2$, rötlichbraune Krystalle; unlöslich (in heißem Wasser etwas löslich)[69]).

Nitrat, $[Cl \cdot Co \cdot py \cdot en_2](NO_3)_2$, dunkelrote Tafeln; löslich[69]).

Außerdem sind dargestellt: Doppelsalze des Chlorides mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und Stannochlorid.

Chloro-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Übersicht.

Salze dieser Verbindungsreihe sind zuerst von Vortmann[4, 11, 438]) dargestellt und als Octammin-purpureo-salze bezeichnet. Ihre durch obige Formel ausgedrückte Natur von Aquo-purpureo-salzen hat Jörgensen[21]) richtig erkannt. Bei der Darstellung geht man von Carbonato-tetrammin-chlorid (S. 772) aus, das durch Salzsäure chloriert und hydratisiert wird. Zur Reinigung wird der wässerige Auszug des Rohsalzes mit Ammoniumsulfat gefällt; aus dem Sulfat werden die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung gewonnen[21]).

Die Salze sind violett gefärbt und den Chloro-pentammin-salzen äußerlich überaus ähnlich. In Wasser sind sie, mit violetter Farbe, löslicher als jene, weshalb die charakteristischen Fällungsreaktionen der Chloro-pentammin-salze hier

versagen oder nur langsam und unvollständig eintreten[170]). Auch scheinen die Salze in wäßriger Lösung weniger beständig zu sein; in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell wird der Komplex hydratisiert und Diaquo-tetrammin-salz gebildet. Diese „Aquotisierung" verläuft nach der 1. Ordnung und ist von der $H^{\cdot}$-Konz. abhängig; Brönsted u. a.[439]) fanden die Geschwindigkeitskonstante bei 20° $k(\ln^e) = 1{,}3 \times 10^{-4} + 1{,}6 \times 10^{-6}/[H^{\cdot}]$.

Die analytischen Reaktionen eines der Chloratome sind verdeckt; die nur 1 Wassermolekül enthaltenden Salze zeigen auch bei 100° keine Gewichtsänderung, wodurch die Zusammensetzung des Komplexes bewiesen ist[21]). Auch die molare Leitfähigkeit des Sulfates stimmt mit der Annahme eines zwei-ionigen Salzes überein[170]).

Die Bildung des Komplexes durch Verdrängung einer Carbonatogruppe die an zwei benachbarten Oktaederecken gebunden sein muß, läßt cis-Stellung für Chloro- und Aquogruppe als gesichert erscheinen.

Salze von $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$.

Chlorid, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$. Dunkelviolette Krystalle, dem Chloro-pentammin-chlorid zum Verwechseln ähnlich[21]); rhombisch-bipyramidal mit a : b : c = 0,908 : 1 : 0,925[66]).

Folgende *Dichte*bestimmungen liegen vor: D $^{17{,}5}/_4$ = 1,846, Mol.-Vol. = 136,2[21]); D 20° = 1,847[66]); D $^{25}/_4$ = 1,825, Mol.-Vol. = 137,8[212, 215]).

Die *Löslichkeit* in Wasser beträgt bei 0°: 0,057 Mol/l[163]); bei Zimmertemperatur: 0,097 Mol/1000 g Lsg.[21]); bei 20°: 0,11 Mol/l[163]); wegen der Hydrolyse dürfte sie kaum genau meßbar sein.

Die *molare Extinktion* A der 0,015 m-Lösung ist von Luther und Nikolopulos[126]) für Wellenlängen zwischen λ = 682,0 und 406,0 mμ bestimmt worden:

λ =	682	644	613	586	546	542	524	495	484	470	436
A =	3,8	8,4	17,9	28,8	38,8	47,7	47,2	37,9	31,4	24,9	10,9

Gordienko[119]) bestätigte die Lage des Maximums bei 534 mμ und fand ein weiteres Maximum bei 380 mμ. Mit den Absorptionsspektren von $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdot\cdot\cdot}$ (S. 672) und $[ClCo(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ besteht weitgehende Übereinstimmung[125, 317, 170]).

Das *elektrische Leitvermögen* steigt wegen des Überganges in $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdot\cdot\cdot}$ ziemlich schnell an[37]) (s. Sulfat).

Mit Oxalsäure behandelt, wird das Salz in einer Ausbeute von 83,3% in Oxalato-tetrammin-chlorid verwandelt; Malonsäure hat keine Einwirkung[262]).

Bromid, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Br_2$. Blauvioletter, krystallinischer Niederschlag, in Wasser leichter löslich als das Chlorid[21]).

Sulfat, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SO_4$, rhombische Tafeln[21, 45]). Molare Leitfähigkeit der Lösung bei 25°[170]):

l/Mol =	400	800	1600
μ (Ohm^{-1}) =	190,1	218,7	259,2.

Die sehr starke Steigerung ist die Folge einer raschen Ionenvermehrung zufolge Hydrolyse.

Selenat, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SeO_4$. Violette Nadeln[203]); ein Chloridselenat ist auch dargestellt[164]).

Chromat, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]CrO_4$. Graubrauner, pulveriger Niederschlag, in Wasser mit olivengrüner Farbe leicht löslich[21]).

Literatur S. 831.

Nitrat, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](NO_3)_2$. Ausführliche Darstellungsvorschrift von Jörgensen[45]). Kleine violette rhomb. Krystalle.

Chloroplateat, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]PtCl_6 \cdot 2\,H_2O$. Lange, braune Nadeln[21]).

Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]X_2$.

Nur die cis-Verbindungen dieser Reihe sind bekannt; trans-Verbindungen konnten nicht erhalten werden. Man stellt zuerst das cis-Sulfat dar, indem die Lösung von 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid so lange erhitzt wird, bis die Farbe dunkelviolett geworden ist; nach dem Erkalten wird das Sulfat mit Ammoniumsulfat gefällt[106, 118]):

$$1{,}6\text{-}[Cl_2 \cdot Co \cdot en_2]Cl + H_2O \rightarrow 1{,}2\text{-}[Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]Cl_2.$$

Die Salze sind blaurot und in Wasser leicht löslich. Die wäßrige Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; beim Erhitzen werden Dihalogeno- und Diaquo-diäthylendiamin-salze gebildet[106]); die Umwandlung ist auch spektroskopisch verfolgt worden[230]).

Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure geben die Salze cis-Dichloro-(Dibromo-)diäthylendiamin-salze; hierdurch sowie durch Spaltbarkeit in optische Antipoden ist ihre Konfiguration bewiesen.

Racemische Verbindungen (Werner[106]), Werner, Tschernoff[118])).

Chlorid $[Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]Cl_2$ aus Sulfat + HCl; rotviolett, kleinkrystallin, stark löslich[106]). Die rotviolette Lösung hat 2 Absorptionsmaxima bei 510 und 377 mμ[317]); vgl. die Figur von Uspensky, Tschibisoff[230]), S. 727.

Bromid, (1 H_2O), rotviolette Blättchen, weniger löslich als Chlorid[106, 118]). Die Lichtabsorption hat Maxima bei 510 (vgl. Chlorid) und bei 385 mμ[119]).

Sulfat, (1,5 H_2O), Darst. s. oben. Blaurote, verhältnismäßig wenig lösliche Krystalle[106, 118]); Absorption bei [230]).

Bromid-nitrat, (0 H_2O), und Nitrit (0 H_2O) sind beschrieben[106]).

Optisch aktive Verbindungen (Fischlin[338]), Werner, Schwyzer[169])).

Aus einer Lösung von rac. Bromid und Ammonium-d-bromcampher-sulfonat krystallisiert l-$[Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]$-d-sulfonat; dies gibt mit HBr l-Bromid, während d-Bromid aus der Lauge des Bromcamphersulfonats ähnlich gewonnen wird.

d- und l-Chlorid, (1 H_2O), schwarzrote Würfel, opt. Drehung der Lösungen: $[\alpha]_D = \pm 252^0$; anomale Rotationsdispersion[338]).

d- und l-Bromid, (1 H_2O), violettrote Prismen; opt. Drehung der Lösungen: $[\alpha]_D = \pm 214^0$ [338, 169]).

d- und -l-Sulfat, (1 H_2O), rosaviolett; spez. Drehung $[\alpha]_D = \pm 232^0$ [338]). Weiter sind dargestellt: Selenat, Dithionat, Oxalat[338]).

Chloro-diaquo-triammin-kobalti-salze $[Cl \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]X_2$.

Das Sulfat dieser Reihe krystallisiert nach Jörgensen[40]), wenn eine Lösung von $[Cl_2 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_3]SO_4H$ eine Zeitlang stehen bleibt; ganz ähnlich wurde es auch von Werner[41]) erhalten. Aus dem Sulfat wird durch HCl das Chlorid gewonnen und aus diesem in üblicher Weise die übrigen Salze.

Werner[41]) fand 2 Formen des Sulfates, eine blaugraue und eine violette; diese ist gegen jene stabil; er nahm später[134]) für die 3 NH_3-Gruppen bei der ersten die 1,2,6-Stellung, bei der letzten (violett) die 1,2,3-Stellung an. Von

Literatur S. 831.

Meyer u. a.[203]) wird für diese Verbindungsreihe ebenfalls die 1,2,3-Stellung für sicher gehalten, weil leicht Übergang in Triol-salze (S. 824) stattfindet, wobei die 3 an einer Oktaederfläche haftenden Gruppen Cl, 2 H_2O durch 3 Ol-Gruppen ersetzt werden, die dieselbe Lage einnehmen müssen.

Chlorid, $[Cl \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]Cl_2$, Darst. s. oben; dunkelviolettes Krystallpulver mit reinvioletter Lösung[41, 65]); D $^{25}/_4 = 1{,}872$[212]).

Bromid, (0 H_2O), aus Chlorid + kalter HBr; dunkelblaue Nadeln; verliert leicht H_2O und geht dabei in $[Br \cdot Cl \cdot Co(H_2O)(NH_3)_3]Br$ über[65]).

Sulfat, (0 H_2O), Darst. s. oben[40, 41]); die stabile Form bildet tiefviolette rhombische Tafeln, isomorph mit $[Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SO_4$; sehr wenig lösl. in H_2O; geht mit HCl nach einiger Zeit in $[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Cl$ über[40, 41]). — Die metastabile blaugraue Form erhielt Werner[41]) durch Fällung der $[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]SO_4H$-Lösung mit Alkohol; die Lösung ist indigoblau.

Nitrat, (0 H_2O), aus Chlorid + HNO_3; blauviolette Nadeln[65]).

Selenat, (0 H_2O), aus Chlorid + H_2SeO_4; violette, leicht lösl. Blättchen[203]).

Chloro-diaquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co(H_2O)_2en\,NH_3]X_2$.

Oxalat, $[Cl \cdot Co(H_2O)_2enNH_3]C_2O_4$. Wird Dichloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-chlorid mit Oxalsäurelösung erwärmt, tritt partielle Hydratisierung des Komplexes ein, und das Oxalat dieser Reihe fällt aus. Blaue, silberglänzende Blätter, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser etwas mehr löslich sind. Die Oxalatgruppe wird von $Ca^{\cdot\cdot}$ sofort gefällt, ist also ionogen; auch Silbernitrat gibt eine Fällung von Silberchlorid, die aber erst nach längerem Stehen vollständig ist. Salzsäure verdrängt ein Wassermolekül unter Rückbildung des Ausgangsmateriales[73]).

Über die Konfiguration des Komplexes ist nichts bekannt.

Chloro-triaquo-diammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Co(H_2O)_3(NH_3)_2]X_2$.

Sulfat, $[Cl \cdot Co(H_2O)_3(NH_3)_2]SO_4 \cdot H_2O$, entsteht, wenn die Lösung von Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-bisulfat (S. 735), mit sehr wenig Schwefelsäure versetzt, über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet wird[41]). Es stellt ein indigoblaues Salz dar, das in Wasser weniger leicht löslich ist als obiges Dichloro-salz. Die Konfiguration ist von Matsuno[170]) auf Grund des Absorptionsspektrums (Vergleich mit cis- und trans-$[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdot\cdot\cdot}$, S. 674) folgendermaßen angegeben worden:

$$\left[\begin{matrix} Cl & NH_3 & NH_3 \\ & Co & \\ H_2O & H_2O & H_2O \end{matrix}\right] SO_4.$$

Für das *elektrische Leitvermögen* fand Matsuno[170]) bei 25°:

l/Mol =	100	200	400	800	1600
μ (Ohm^{-1}) =	184,2	222,3	267,6	332,7	412,3.

Bromo-pentammin-kobalti-salze, $[Br \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

(Bromopurpureosalze.)

Zur ***Darstellung*** aus $CoCO_3$ kann nach Jörgensen[6]) ähnlich wie bei $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ gearbeitet werden, wenn man HBr verwendet.

Literatur S. 831.

Sehr leicht erhält man das Bromid dieser Reihe, wenn Aquo-pentammin-sulfat in ammoniakalischer Lösung mit überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird:

$$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 + 6\ HBr \rightarrow 2[Br \cdot Co(NH_3)_5]Br_2 + 3\ H_2SO_4 + 2\ H_2O.$$

Eine bewährte Methode ist es auch, Chloro-pentammin-chlorid mit feuchtem Silberoxyd in Roseohydroxyd umzuwandeln und die (filtrierte) Lösung mit konz. Bromwasserstoffsäure zu erwärmen[6]).

Eigenschaften. Die Salze sind blauviolett, bisweilen rotviolett; aus Wasser umkrystallisiert, sind einige in dunkelvioletten Krystallen erhalten worden. Sie sind durchgehend als mehr oder weniger schwer löslich zu bezeichnen, jedenfalls sind sie weniger löslich als die entsprechenden Chlorosalze.

Die folgenden Reagentien fällen sofort violette oder lilafarbige, krystallisierte Niederschläge aus: verd. HNO_3 und HCl, festes KJ, $NaHgCl_3$, $KHgBr_3$, H_2PtCl_6, Na_2PtCl_4, K_2CrO_4, Pikrinsäure, H_2SiF_6, $(NH_4)_2C_2O_4$[6]).

In wäßriger Lösung sind die Salze unbeständig, besonders bei erhöhter Temperatur, sie werden dann durch Hydratisierung in Aquo-pentammin-salze verwandelt (vgl. S. 680):

$$[Br \cdot Co(NH_3)_5]Br_2 + H_2O \rightleftarrows [Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Br_3.$$

Die Geschwindigkeit dieser monomolekularen Reaktion kann durch Messung der Leitfähigkeit (μ) verfolgt werden; die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 25⁰ in 0,0033 m-Lösung $k(\log^{10}, Min^{-1}) = 0{,}169 \cdot 10^{-3}$ [104]); für 15⁰ fanden Brönsted, Livingstone[217]) $k = 0{,}416 \cdot 10^{-4}$; sie haben auch die Geschwindigkeiten der Reaktion zwischen $[BrCo(NH_3)_5]Cl_2$ und OH′ sowie $Hg^{\cdot\cdot}$ gemessen.

Das System strebt ein Gleichgewicht an; bei Zimmertemperatur ist die Geschwindigkeit zu klein, um eine Bestimmung der Gleichgewichtslage zu erlauben, bei hoher Temperatur tritt Zersetzung des Komplexes ein. Die optimale Temperatur ist 70⁰ wie bei den Chloro-pentammin-salzen. Eine 0,0132 molare Lösung von Bromo-pentammin-bromid in 0,02 molarer Bromwasserstoffsäure enthält im Gleichgewicht bei 70⁰ 98,1% Aquo-pentammin-salz. Dieselbe Zusammensetzung (98,4% Roseosalz) ist auch von der entgegengesetzten Seite erreicht worden[104]). Reaktionswärme der Hydratation: + 1,690 kcal[161]).

Chlorid, $[Br \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$. Wird beim Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Bromides erhalten. Dunkelviolette, kleine Oktaeder[6]).

Dichte: $D\ ^{16}/_4 = 2{,}095$[6]); $D\ ^{25}/_4 = 2{,}089$, Mol.-Vol. = 141,3[213, 221]).

Löslichkeit in Mol/l bei 0⁰: 0,0052[163]); bei 20⁰: 0,011[163, 492]); bei 20⁰: 0,0106[188]).

Perchlorat, $[Br \cdot Co(NH_3)_5](ClO_4)_2$. Violette Prismen. Löslichkeit bei 20⁰: 0,0837 Mol/l[188]).

Bromid, $[Br \cdot Co(NH_3)_5]Br_2$. Darstellung s. oben (S. 689). Blauviolette Oktaeder[6]).

Dichte: $D\ ^{18}/_4 = 2{,}483$, Mol.-Vol. = 154,7[6]); D 20⁰ = 2,4739[141]); D 25⁰ = 2,486[213]); $D\ ^{25}/_4 = 2{,}512$, Mol.-Vol. = 152,9[221]).

Löslichkeit in Mol/l bei 0⁰: 0,00275[163]); bei 20⁰: 0,00614[188]); 0,006[492]). Die *molare Lösungswärme* ist = − 12,660 kcal[161]).

Die *molare Extinktion* (A) zeigt ein Maximum bei etwa 470,0—480,0 mμ mit A = 21,5; vgl. $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$[126]).

Jodid $[Br \cdot Co(NH_3)_5]J_2$. Dunkelviolette, dicke Krystalltafeln. $D\ ^{25}/_4 = 2{,}721$, Mol.-Vol. = 175,6[221]); D 25⁰ = 2,665[213]).

Löslichkeit bei 20⁰: 0,0101 Mol/l[188]); bei 20⁰: 0,0138 Mol/l[492]).

Literatur S. 831.

Sulfat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]SO_4$. Bei der Einwirkung eines großen Überschusses an konzentrierter Schwefelsäure auf das Chlorid entweicht fast alles Chlor als HCl, während das komplexgebundene Brom zurückbleibt. Man erhält dabei ein (unreines) saures Sulfat, dessen Lösung, mit Alkohol versetzt, einen Niederschlag des neutralen Salzes gibt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man in der Hitze ein wasserfreies Sulfat, nach der Abkühlung ein Hydrat mit 3 H_2O; vgl. $[ClCo(NH_3)_5]SO_4$, wo ähnliche Verhältnisse herrschen. Das wasserfreie Sulfat bildet tief violette, fast schwarze Oktaeder; die Formel des an der Luft rasch verwitternden, dunkelvioletten Hydrates ist nicht ganz sicher[6]). Löslichkeit bei 20°: 0,0246 Mol/l[188]).

Thiosulfat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]S_2O_3$, violette, rhombisch umgrenzte Krystalle, sehr wenig löslich[188]). Das Salz ist insofern bemerkenswert, als es sich beim Liegen ohne Gewichtsänderung in das isomere Thiosulfato-pentammin-kobaltibromid (S. 719) umwandelt[280]).

Dithionat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]S_2O_6$. Glänzende, violette Nadeln, in Wasser fast unlöslich[6]).

Chromat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]CrO_4$. Havannabraunes Krystallpulver[6]), dessen Löslichkeit 0,0004 Mol/l bei 20° beträgt[188]).

Nitrat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$. Wird aus dem Bromid, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Salpetersäure gefällt und bildet dunkelviolette, kleine Oktaeder. D $17\frac{1}{4}$ = 1,956[6]), D 20° = 1,9632[141]). *Löslichkeit* bei 20°: 0,0107 Mol/l[188]), 0,010 Mol/l[163, 492]).

Die *Äquivalentleitfähigkeit*, wegen der raschen Hydratisierung bei 3,6—4,2° gemessen, beträgt[140]):

l/Äq. =	128	256	512	1024	∞	
Λ_{4^0} =	71,28	74,44	76,89	78,29		Ohm^{-1}
Λ_{18^0} =	101,5	105,7	108,6	109,5	116,4	Ohm^{-1}

Die dritte Zeile enthält die unter Annahme eines Temperaturkoeffizienten von 0,3 bei 18° berechneten Λ-Werte. Sie sind von der zu erwartenden Größenordnung.

Salze organischer Säuren.

Oxalat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]C_2O_4$. Violette Nadeln (rechtwinklige Prismen)[6]), deren Löslichkeit bei 20° = 0,0005 Mol/l beträgt[188]).

Pikrat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5](C_6H_2N_3O_7)_2$. Gelbbrauner, voluminöser Niederschlag. Löslichkeit bei 20° = 0,0003 Mol/l[188]).

Naphthalin-β-sulfonat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5](C_{10}H_7SO_3)_2\cdot 6\,H_2O$. Hell-violette Nädelchen, die bei 120° 6 H_2O verlieren. Löslichkeit bei 20°: 0,0007 Mol/l[188]).

Fluosilikat, $[Br\cdot Co(NH_3)_5]SiF_6$. Dunkelvioletter Niederschlag von ziemlich großen (rhombischen) Tafeln[6]). Löslichkeit bei 20°: 0,00278 Mol/l[188]).

Bromo-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Br\cdot Co\cdot en_2\cdot NH_3]X_2$.

Die Salze dieser Reihe kommen in einer cis- und einer trans-Form vor. Die Konfigurationsbestimmung stützt sich auf die Entstehung der 1,6-Salze durch Oxydation von trans-Bromo-isorhodanato-diäthylendiamin-salzen, deren Konfiguration feststeht. Die cis-Salze sind rotviolett, die trans-Salze blauviolett. Eine vergleichende Aussage über andere Eigenschaften, z. B. die Löslichkeit, läßt sich kaum machen. Das beste Mittel zur Unterscheidung der beiden Reihen ist es, die Dithionate darzustellen; beide sind in Wasser schwer löslich, das cis-

Literatur S. 831.

Dithionat, aus heißem Wasser abgesetzt, bildet kurze gedrungene Krystalle, das trans-Dithionat dagegen lange, feine Nadeln[106]); vgl. $[ClCoen_2NH_3]X_2$, S. 683.

Das *Absorptionsspektrum* von cis-Bromid weist eine Bande auf, deren Maximum bei etwa $\lambda = 500{,}0$ oder 535 mμ angegeben wird[119, 317]).

Cis-Reihe, 1,2-$[Br\cdot Co\,en_2\,NH_3]X_2$[106, 107]).

Bekannt sind 4 Darstellungsmethoden, wovon die beiden ersten die bewährtesten sind.

1. Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf trans-Dibromo-diäthylenbromid (Umlagerung):

$$1{,}6\text{-}[Br_2\cdot Co\cdot en_2]Br + NH_3 \rightarrow 1{,}2\text{-}[Br\cdot Co\cdot en_2\cdot NH_3]Br_2.$$

2. Einwirkung von Ammoniumbromid auf Tetraäthylendiamin-diaquotetrol-dikobalti- kobalto-sulfat (S. 828):

$$\left[en_2Co \begin{matrix}\cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot\end{matrix} Co(OH_2)_2 \begin{matrix}\cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot\end{matrix} Co\cdot en_2\right](SO_4)_2 + 6\,NH_4Br + 2\,H_2O \rightarrow [Co(OH_2)_6]SO_4 + 2\ 1{,}2\text{-}[Br\cdot Co\cdot en_2\cdot NH_3]Br_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

3. Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf cis-Nitro-diäthylendiaminammin-bromid.

4. Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf cis-Aquo-diäthylendiaminammin-bromid.

Racemische Verbindungen.

Bromid, $[Br\cdot Coen_2NH_3]Br_2\cdot 2\,H_2O$, rotviolette Nadeln, *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}364 \times 10^{-6}$ [152]); ziemlich löslich; auch wasserfrei (rotbraun) bekannt[106, 107]).

Nitrat, (0 H_2O), dunkelrotviolette Säulen, weniger löslich als Bromidnitrat[106]).

Nitratbromid, (0 H_2O), rotviolette Krystalle, weniger löslich als Bromid[106]).

Dithionat, (0 H_2O), rotviolette Blätter, sehr wenig löslich[106]).

Chloroplatoat, (0 H_2O), rötlichbraune Blätter, fast unlöslich[106]).

Optisch aktive Verbindungen.

Aus einer Lösung des d-Bromcamphersulfonates krystallisiert zuerst d-$[BrCoen_2NH_3]$-d-bromcampher-sulfonat, aus der Lauge wird l-$[BrCoen_2NH_3]S_2O_6$ gewonnen; hieraus die anderen aktiven Salze.

d-Chlorid (0 H_2O), dunkelrotviolett; $[\alpha]_C = +50{,}6^0$ [107]).

d- und l-Bromid (0 H_2O), dunkelviolett; $[\alpha]_C = \pm 45{,}6^0$ [107]); $\chi = -0{,}344 \times 10^{-6}$ [152]).

d-Nitrat (1 H_2O), dunkelviolette Säulen, $[\alpha]_C = +45{,}0^0$ [107]).

Trans-Reihe, 1,6-$[Br\,Co\,en_2\,NH_3]X_2$[106]).

Darstellungsmethoden: 1. Oxydation von trans-Bromo-isorhodanato-diäthylendiamin-bromid mit Perhydrol.

2. Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf trans-Aquodiäthylendiamin-ammin-bromid.

Methode 2 soll die beste sein.

Perchlorat (0 H_2O), violette Nadeln, leichtlöslich[106]).

Bromid (1 H_2O), dunkelviolette prismatische Krystalle, löslich[106]).

Literatur S. 831.

Jodid (1 H_2O), rötlichbraune flache Nadeln, löslich[106]).
Dithionat (0 H_2O), bläulichrosafarbige Nadeln, schwerlöslich[106]).

Bromo-diäthylendiamin-hydroxylamin-kobalti-salze, $[Br\cdot Co\,en_2(NH_3O)]X_2$[49]).

Bei der Darstellung geht man von Chloro-diäthylendiamin-hydroxylamin-chlorid (S. 684) aus; durch Einwirkung von konz. HBr wird das Chloratom gegen Brom ausgetauscht. Weil das Ausgangsprodukt wahrscheinlich die trans-Konfiguration besitzt, ist dies auch bei dieser Reihe der Fall. Die Salze sind rot; in neutraler wäßriger Lösung werden sie unter Farbenänderung und Gasentwicklung zersetzt, die essigsauren Lösungen sind aber beständig.

Bromid (0 H_2O), dunkelrotes Krystallpulver; ziemlich löslich[49]).
Jodid (0 H_2O), rote Krystalle; löslich[49]).
Nitrat (0 H_2O), hellrote Krystallnadeln; leicht löslich[49]).
Bromid-Platinchlorid $[Br\cdot Co\,en_2(NH_2OH)](PtCl_4Br_2)$, braune Krystalle; sehr schwer löslich[49]).

Bromo-aquo-tetrammin-kobalti-salze $[Br\cdot Co\cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$[72]).

Diese Verbindungen werden durch teilweise Hydratisierung von 1,6-Dibromo-tetrammin-kobalti-salzen dargestellt[72]). Sie sind violett und lösen sich in Wasser mit violetter Farbe, die aber bald in rot übergeht, indem wahrscheinlich auch das zweite Bromatom durch Wasser ersetzt wird. Es ist nur eine Reihe der Salze bekannt, deren Konfiguration nicht feststeht. Eine Andeutung von cis-trans-Isomerie läßt sich darin erblicken, daß das Sulfat teils mit hellvioletter, teils mit bläulichvioletter Farbe erhalten werden kann.

Mit Oxalsäure geben die Salze Oxalato-tetrammin-salze; Malonsäure hat keine Einwirkung[262]). Folgende Salze, die sämtlich violett gefärbt, in Wasser leichtlöslich sind und (bis auf Chlorid) ohne Hydratwasser krystallisieren, wurden dargestellt[72]): Chlorid (0,5 H_2O), Bromid, Sulfat, Selenat[203]), Nitrat[72]).

Bromo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, 1,2-$[Br\cdot Co\cdot H_2O\cdot en_2]X_2$[106]).

Diese Salze werden aus den Dibromosalzen durch teilweise Hydratisierung oder aus den Diaquosalzen durch teilweise Bromierung dargestellt; das Bromid kann unmittelbar aus $[CO_3Co\,en_2]Br + HBr$ (neben 1,2$[Br_2Co\,en_2]Br$) erhalten werden. Brom und Wasser sind in cis-Stellung gebunden; die isomere Reihe ist nicht dargestellt worden. Die Salze sind blauviolett und in Wasser leichtlöslich; dargestellt wurden: Bromid (1 H_2O), Nitrit, Nitrat (1 H_2O), Tetranitro-diammin-kobaltiat (gelbgrün)[106]).

Die Lichtabsorption des Bromides zeigt nach Gordienko[119]) bei 535 mμ ein Maximum, bei 440 mμ ein Minimum, aber kein Maximum im Ultraviolett (vgl. $[ClCoH_2O\,en_2]Br_2$, S. 688).

Jodo-pentammin-kobalti-salze, $[J\cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Aus schwarzem $[NO\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ und Jod hatten Sand, Bökman[346]) ein Produkt erhalten, das Werner[96]) als Gemisch von $[NO_2\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ und viel $[J\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ erkannte; er konnte daraus über das Bichromat reines $[J\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ und weitere Salze gewinnen. Einfacher kommt man zu diesen durch längeres Erhitzen von $[Co\,H_2O(NH_3)_5]J_3$ auf 60—80°, wobei zuerst $[J\cdot Co(NH_3)_5]J_2$ entsteht[96]).

Duval[318]) oxydiert eine ammoniakalische, Ammoniumcarbonat und -chlorid enthaltende Lösung von Kobalt(2)-jodid mit Luftsauerstoff bei — 10°.

Literatur S. 831.

Die Salze sind grün und in Wasser wenig löslich; die Lösungen nehmen langsam eine rote Farbe an. Die analytischen Reaktionen sind von Werner[96]) angegeben worden. Das *Absorptionsspektrum*[136]) besitzt 3 Maxima, bei λ = 595,0 mμ, 380,0 mμ und bei 280 mμ. Folgende Salze, die sämtlich ohne Hydratwasser krystallisieren, sind beschrieben worden (L. = Löslichkeit in Mol/l):

Chlorid, $[J\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$, dunkelgrün krystallin[96]); D $^{25}/_4$ = 2,355, Mol.-Vol. = 145,2[221]); L. 20° = 0,0154[188]).

Chlorat, mikroskop. Würfel, L. 20° = 0,00254[188]).

Bromid, gelbgrünes Krystallpulver[96]); D $^{25}/_4$ = 2,779, Mol.-Vol. = 155,0[221]); L. 20° = 0,00076[188]).

Jodid, olivgrünes Krystallpulver[96]); D $^{25}/_4$ = 2,926; Mol.-Vol. = 179,4[221]); L. 20° = 0,002[188]).

Sulfat, L. 20° = 0,00529[188]).

Bichromat, braunes Krystallpulver, sehr wenig löslich[96]).

Nitrat, mattgrünes Krystallpulver[96]); L. 20° = 0,00217[188]).

Pikrat, grünlich gelbe Nadeln; L. 20° = 0,00005[188]).

Halogenato-pentammin-kobalti-salze[336]).

Aus $[Co\cdot H_2O(NH_3)_5](OH)_3$ und Halogensäuren bei mäßigen Temperaturen bilden sich diese Verbindungen; wahrscheinlich entstehen zuerst Roseohalogenate, die sich dann umlagern (Duval[336])). Von den Roseohalogenaten unterscheiden sie sich durch charakteristische Reaktionen; auch das Leitvermögen läßt erkennen, daß dreiionige Salze vorliegen, doch dürften in Lösungen Gleichgewichte $[XO_n\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows [H_2O\cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot\cdot} + XO_n'$ vorliegen.

$[ClO_3\cdot Co(NH_3)_5](ClO_3)_2\cdot 2\,H_2O$, granatrote Prismen, löslich.
$[ClO_3\cdot Co(NH_3)_5]_3[Co(NO_2)_6]_2$, goldbraun, sehr wenig löslich.
$[ClO_4\cdot Co(NH_3)_5](ClO_4)_2$, ziegelrot, sehr löslich.
$[BrO_3\cdot Co(NH_3)_5](BrO_3)_2$, sehr löslich, rosenrote Lösung.
$[JO_3\cdot Co(NH_3)_5](JO_3)_2\cdot JO_3H$, rotbraun.

Acidogruppen der 6. Gruppe des periodischen Systems.

Hydroxo-pentammin-kobalti-salze, $[HO\cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Salze dieser Verbindungsreihe (gelegentlich schon früher erhalten und als „basische Roseosalze" bezeichnet) werden nach Werner[91]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Aquo-pentammin-kobalti-salze und Fällung mit Alkohol dargestellt:

$$[CoH_2O(NH_3)_5]X_3 + NH_3 \rightleftarrows [HO\cdot Co(NH_3)_5]X_2 + NH_4X.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, indem Hydroxosalz Ammoniak aus Ammoniumsalzen in Freiheit setzt und Säuren unter Roseosalzbildung aufnimmt. Auch starke Basen bilden den Hydroxo-pentamminkomplex, wenn sie auf Roseosalze einwirken. Wenn Roseochlorid mit Baryt titriert wird, so zeigt die elektrometrische Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration, daß das erste Hydroxylion sich in den Komplex einlagert[183]).

Die Salze sind violettrot und enthalten meist Krystallwasser, das sie bei 100° ohne tiefere Änderung abgeben. In Wasser sind sie mit blauroter Farbe leicht löslich; Lichtabsorption bei [125, 136]). Die Lösungen reagieren basisch, aber

Literatur S. 831.

nicht sehr stark; z. B. nicht genügend, um Silberoxyd aus Silbernitrat zu fällen. Für die elektrolytische Beweglichkeit des $[OHCo(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$-ions berechnete King[433]) bei 0°: 76,6.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die konzentrierte wäßrige Lösung eines Hydroxo-pentammin-salzes scheidet sich Bicarbonato-pentammin-salz ab; beim Zusatz von Essigsäureanhydrid wird Acetato-pentammin-salz gebildet[91]).

Chlorid, $[HO\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2\cdot H_2O$, violettrote Schuppen, löslich[91]).

Bromid ($1\ H_2O$), bläulichrot, leicht löslich[91]).

Jodid ($0\ H_2O$), violettes Krystallpulver.

Hydroxyd ist nur in Lösung bekannt, die aus Aquo-pentamminchlorid und Ag_2O erhalten wird. Daß hierbei nicht $[CoH_2O(NH_3)_5](OH)_3$ sondern $[HOCo(NH_3)_5](OH)_2$ gebildet wird, zeigen die bei $[CoH_2O(NH_3)_5](OH)_3$ (S. 668) mitgeteilten Werte des Leitvermögens[162]); diese Auffassung wird durch Leitfähigkeitstitration bestätigt[301, 154]). Genauere Besprechung s. unten.

Sulfat ($2H_2O$), rote Krystallmasse, leicht löslich[154]).

Persulfat ($0\ H_2O$) lachsfarbig[288]); soll mit $[S_2O_8(Co(NH_3)_5)_2](SO_4)_2\cdot 2\ H_2O$ von Duval (S. 697) identisch sein.

Dithionat ($2\ H_2O$) karminrote Prismen und Blätter, wenig löslich; identisch mit dem basischen Roseodithionat von Jörgensen (Werner[91])).

Molybdat (2,5 oder $1\ H_2O$), rot[276]).

Nitrat ($1\ H_2O$), Violettrote Schuppen, ziemlich leicht löslich[91]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}197\cdot 10^{-6}$ [152]). Für das *elektrische Leitvermögen* fand King[433]) bei 0° und 25°:

l/Mol =	32	64	128	256	512	1024
μ_0 (Ohm^{-1}) =	—	—	124,2	132,2	138,4	143,4
μ_{25} (Ohm^{-1}) =	196,5	215,2	229,5	241,5	253,5	266,2

Hydroxo-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[HO\cdot Co\cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Der ***Darstellung*** von Hydroxo-pentammin-kobalti-salzen entsprechend, werden die Hydroxo-aquo-tetrammin-kobalti-salze bei der Einwirkung von Basen wie Ammoniak, Pyridin oder Silberhydroxyd auf Diaquo-tetrammin-salze und Fällung durch Alkohol erhalten[92]):

$$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3 + NH_3 \rightleftarrows [HO\cdot CoH_2O(NH_3)_4]Cl_2 + NH_4Cl.$$

Nach Untersuchungen von Job[154]) und King[300]) wird hierbei ein Dihydroxo-tetrammin-hydroxyd $[(HO)_2Co(NH_3)_4]OH$ (S. 739) gebildet, das wegen der Unbeständigkeit dieses Komplexes beim Zusatz von 2 Säureäquivalenten ein Salz des Hydroxo-aquo-tetrammin-komplexes gibt:

$$[(HO)_2Co(NH_3)_4]OH + 2\ HNO_3 \rightarrow [HO\cdot CoH_2O(NH_3)_4](NO_3)_2 + H_2O.$$

Eigenschaften. Die Salze sind blau- bis purpurrot gefärbt; die blauroten wäßrigen Lösungen sind deutlich basisch; sie färben sich alsbald braunrot und liefern $[Co\{(HO)_2Co(NH_3)_4\}_3]X_6$, S. 829.

Beim Einleiten von Kohlensäure werden Carbonato- und Diaquo-salz gebildet:

$$2[HOCoH_2O(NH_3)_4]X_2 + CO_2 \rightarrow [CO_3Co(NH_3)_4]X + [Co(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3 + H_2O.$$

Doch entsteht hierbei im Falle des Chlorides auch Chloro-aquo- neben Diaquosalz.

Literatur S. 831.

Essigsäureanhydrid hat keine Einwirkung. Oxalsäure[262]) führt in Oxalato-tetramminsalz über; Malonsäure[262]) verhält sich anders; es entsteht Hydroxo-aquo-malonat, Acido-aquo- oder Diacido-salz, während Malonsäure frei bleibt.

Chlorid, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4]Cl_2$. Darstellung s. oben. Violettrotes, wasserlösliches Salz[92]).

Bromid, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4]Br_2$, wird aus Chlorid und KBr[92]) oder am besten aus dem Nitrat durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Ammoniumbromid gewonnen. Karminroter Niederschlag. Die *molare Leitfähigkeit* beträgt bei 0° (bei 25° sind wegen der Hydrolyse Bestimmungen nicht ausführbar):

l/Mol =	64	128	266	512	1024	∞
μ (Ohm^{-1}) =	116,3	123,7	129,6	134,7	137,0	146,9

Bei einer *Beweglichkeit* des Bromanions von 43,1 (0°) läßt sich hieraus eine Kationenbeweglichkeit von 60,7 (0°) berechnen[300]).

Sulfat, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, aus Bromid und SO_4''. Hellviolette Blätter, in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion wenig löslich[414, 92]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}0565 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach[324]).

Dithionat, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4]S_2O_6 \cdot H_2O$. Violette, in Wasser schwerlösliche Blätter[92]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}116 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach[324, 325]).

Nitrat, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4](NO_3)_2$, aus Bromid + $NaNO_3$[92]) oder eisgekühlte Lösung von Diaquo-tetrammin-hydroxyd (s. S. 739) wird mit 2 HNO_3 versetzt und das Nitrat mit Alkohol gefällt[300]). Lange, rotviolette Nadeln, in Wasser löslich. *Molare Leitfähigkeit* bei 0° [300]):

l/Mol =	32	64	128	256	512	1024	∞
μ (Ohm^{-1}) =	99,8	109,9	117,5	123,2	128,1	131,8	141,7

Hieraus wird die *Beweglichkeit* des Kations zu 60,9 (0°) berechnet.

Außerdem sind Selenat[203]), Sulfat-hexabromoirideat und Hydroxyd-hexabromoirideat[197]) dargestellt worden.

Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[HO \cdot Co(H_2O)en_2]X_2$.

Diese Reihe entsteht aus der Diaquo-diäthylendiamin-kobalti-reihe in derselben Weise wie die Hydroxo-aquo-tetrammin-salze aus den Diaquo-tetrammin-salzen, nämlich durch Behandeln mit schwachen Basen wie NH_3 oder Pyridin[86]). Auch durch Hydrolyse und Hydratation von anderen Komplexen, z. B. Bromo-aquo-, Dinitrato-, Carbonato-diäthylendiamin gelingt es, diese Salze darzustellen [106, 149, 202]). Durch Säuren werden Diaquosalze zurückgebildet. Je nach der Konfiguration des Ausgangsmaterials wird ein cis- oder ein trans-Salz erhalten, doch treten auch Umlagerungen ein. Die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung des trans-Bromides zeigt normale Dissoziation in 3 Ionen. Die Lösungen reagieren schwach alkalisch[86]).

Cis-Reihe, 1,2-$[HO \cdot Co \cdot H_2Oen_2]X_2$.

Rosa bis bräunlichrote Salze mit braunroter Lösung; sie gehen beim kurzen Kochen mit Alkalihydroxyd in trans-Verbindungen über.

Chlorid $[HO \cdot CoH_2Oen_2]Cl_2 \cdot H_2O$, bräunlichrotes, leicht lösliches Krystallpulver[86]).

Bromid (1 H_2O), hellrotes Krystallpulver, weniger lösl. als Chlorid[86, 149]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}309 \times 10^{-6}$ [152]).

Jodid (1 H_2O), braunrote, leicht lösliche Nadeln[86, 353]).

Literatur S. 831.

Dithionat ($0\,H_2O$), violettrote, fast unlösliche Nadeln[86]; $\chi = -0{,}234 \times 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324, 325]). Außerdem sind beschrieben:

Saures Phosphat $[HO\cdot Co\cdot H_2Oen_2]PO_4H\cdot 3\,H_2O$ [353])

und Hexachloroirideat[196]).

Trans-Reihe, 1,6-$[HO\cdot Co\,H_2Oen_2]X_2$.

Blaßblaurote Salze mit blauroter Lösung.

Chlorid ($0\,H_2O$), bläulichrote Blätter, ziemlich löslich [86, 202]).

Bromid ($0\,H_2O$), blaßbläulichrote Blätter [86]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}309 \times 10^{-6}$ [152]).

Jodid ($0\,H_2O$), rötlich-chamois bis rotbraune Blätter, sehr wenig löslich [86]).

Dithionat ($0\,H_2O$), rötlich-lilafarbige Nadeln, sehr wenig löslich [86]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}245 \times 10^{-6}$ [152]).

Chloroirideat ($0\,H_2O$), braunes Pulver [196]).

Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-kobalti-salze, $[HO\cdot Co\cdot H_2O\cdot py_2(NH_3)_2]X_2$[87]).

Um zu dieser Verbindungsreihe zu gelangen, kann man entweder das Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-chlorid mit Pyridin behandeln:

$$[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl + 3\,py \rightarrow [HO\cdot CoH_2O\cdot py_2(NH_3)_2]Cl_2 + py\cdot HCl,$$

oder das Diaquo-dipyridin-diammin-kobalti-chlorid (s. S. 674) in wäßriger, besser essigsaurer Lösung mit Kaliumbromid fällen:

$$[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]Cl_3 + 2\,KBr \rightarrow [HO\cdot CoH_2O\cdot py_2(NH_3)_2]Br_2 + 2\,KCl + HCl.$$

Die Gruppen OH und H_2O nehmen trans-Stellung ein. Durch Säuren gehen die Verbindungen in $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]$-salze über. Ihre Lösung reagiert schwach alkalisch (Werner [87])).

Chlorid $[HO\cdot Co\cdot H_2O\cdot py_2(NH_3)_2]Cl_2$. Blaßrotes Krystallpulver; leichtlöslich [87]).

Bromid ($0\,H_2O$). Violettrotes Krystallpulver [87]).

Rhodanid. Violettbraune Nadeln; schwerlöslich [37]).

Dithionat ($0\,H_2O$). Rötlichbraune Blätter; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}243 \times 10^{-6}$ [152]).

Nitrat ($0\,H_2O$). Bläulich blaßrote Nadeln; ziemlich schwer löslich [87]).

Hydrosulfito-pentammin-kobalti-salze, $[HSO_3\cdot Co(NH_3)_5]X_2$[44]).

Chlorid, $[HSO_3\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$, wird aus dem Sulfito-pentammin-kobalti-chlorid (S. 717) durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure dargestellt:

$$[SO_3\cdot Co(NH_3)_5]Cl + HCl \rightarrow [HSO_3Co(NH_3)_5]Cl_2.$$

Karmoisinrotes Salz, das durch Feuchtigkeit in den Ausgangsstoff zurückverwandelt wird (Werner, Grüger[44])).

Persulfato-bis-pentammin-dikobalti-salze $[S_2O_8\{Co(NH_3)_5\}_2]X_4$[473, 474]).

Sulfat $[S_2O_8(Co(NH_3)_5)_2](SO_4)_2\cdot 2\,H_2O$, wird nach Duval[336, 473, 474]) bei Einwirkung von $(NH_4)_2S_2O_8$ auf Aquo-pentammin-hydroxydlösung erhalten; orangefarbige Kleinkrystalle; D = 2,1; *Molarsuscept.* $\chi_m = -588\cdot 10^{-6}$. Die Lösung reagiert neutral; das *elektr. Leitvermögen* beträgt bei 25°:

$1/{}^1/_2$ Mol =	32	64	128	256	512	1024
μ_{25^0} (Ohm⁻¹?) =	106	120	139	163	198	239

Klement[288]) erhielt auf dem angegebenen Wege eine Verbindung derselben Zusammensetzung, die er aber als $[HO\cdot Co(NH_3)_5]S_2O_8$ formuliert; die obigen Angaben werden jedoch von Duval[336, 474]) aufrecht erhalten.

Acidogruppen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Nitroso-pentammin-kobalti-salze.

Beim Einleiten von Stickoxyd, NO, in eine ammoniakalische Lösung von Kobalt(2)-salz (Luftausschluß) erhält man[444]) eine schwarze und eine rote Reihe von Salzen, deren Zusammensetzung der Formel $[NO\cdot Co(NH_3)_5]X_2$ entspricht. Der unbeständigen schwarzen Reihe kommt nach Werner und Karrer[148]) die einfache Formel zu; es bleibt aber unentschieden, ob die Verbindungen 2- oder 3-wertiges Kobalt enthalten. Jedenfalls geben sie bei der Einwirkung von Jod Jodo-pentamminkobaltisalze, wobei aber eine gleichzeitige Oxydation nicht ausgeschlossen ist.

Die beständige rote Reihe, die bei längerem Einleiten von NO entsteht, ist eine Kobaltipentamminreihe, denn mit HCl gibt sie Chloropentammin-, mit HBr Bromopentammin- und mit HNO_3 (80%) Nitrato-pentamminsalz, unter Umständen also, die keine Oxydation bewirken. Weil aber diese Reihe sehr zur Bildung von sauren Salzen mit einbasischen Säuren von der Formel $[NOCo(NH_3)_5]X_2 + 0{,}5\ HX$ neigt, formuliert man sie $[(N_2O_2)(Co(NH_3)_5)_2]X_4$ und benennt sie Dinitroso-dekammin-kobaltireihe.

Es liegt nahe, die N_2O_2-Gruppe als das Anion der Hyponitrite zu betrachten; direkt auf diese Möglichkeit hinzielende Versuche, durch Umsetzen von Chloropentammin-nitrat mit Silberhyponitrit das N_2O_2-Ion in den Komplex einzuführen, sind aber ohne Erfolg geblieben, indem statt der gesuchten Reihe Aquopentammin-salz erhalten wird[148]).

Schwarze Reihe.

Nitroso-pentammin-kobalt (2- oder 3)-salze, $[NO\cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Chlorid, $[NO\cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$. Kobalt(2)-chlorid, in konzentriertem Ammoniak gelöst, wird bei Zimmertemperatur und Luftabschluß mit Stickoxyd gesättigt. Schwarze Krystalle, die, mit Alkohol-Äther gewaschen, im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, auch im Licht völlig beständig sind, in feuchter Luft aber unter teilweise Zersetzung und Ammoniakverlust in die rote Form übergehen[444, 148]).

Magnet. Suscept. $\chi = +\ 13{,}3 \times 10^{-6}$ [377]); der Paramagnetismus dieser Verbindung ist höchst auffällig; s. Allg. Teil, Magnetismus, S. 637.

Jodat, $[NO\cdot Co(NH_3)_5](JO_3)_2$. Wird in ähnlicher Weise wie das Chlorid, nur aus Kobalt(2)-jodat dargestellt. Schwarzbraunes Krystallpulver, das trocken aufbewahrt beständig ist[148]).

Nitrat, $[NO\cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2 \cdot 1\,H_2O$. Ist nicht rein erhalten worden[444, 148]).

Unbeständig, deswegen nicht darstellbar, sind das Bromid, Jodid, Chlorat und Cyanid.

Rote Reihe.

Dinitroso-dekammin-kobalti-salze, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2]X_4$ [148, 444]).

Die älteren Angaben von Sand, Genssler[444]) sind vielfach nicht richtig[148]).

Wegen der Leichtlöslichkeit der Salze sind die Fällungsreaktionen wenig charakteristisch. Die Lösung des Bromides gibt mit folgenden Reagentien

gelbbraune, gelbe oder rote Niederschläge: HNO_3, $Fe(CN)_6''''$, CrO_4'', $AuCl_4'$, SiF_6''. Keine fällende Wirkung zeigen Kupfer(2)-chlorid, Natriumthiosulfat, Schwefelsäure, Kaliumferricyanid, Kaliumrhodanid.

Perchlorat, saures, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](ClO_4)_4 \cdot HClO_4 \cdot 1\,H_2O$. Wird aus dem Nitrat durch Perchlorsäure erhalten und durch wiederholtes Umfällen gereinigt. Rotbraunes Pulver[148]).

Bromid, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2]Br_4 \cdot 3\,H_2O$. Braungelbe Krystalle, die aus dem Nitrat beim Zusatz von Kaliumbromid erhalten werden. In Wasser leichtlöslich[148]).

Bromid, saures, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2]Br_4 \cdot HBr \cdot 1\,H_2O$. Wird aus aufgeschlämmtem Sulfat mit konz. HBr gefällt, wobei die rote Farbe in braungelb umschlägt[148]).

Jodid, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2]J_4 \cdot 4\,H_2O$. Wird aus dem Nitrat durch festes KJ als braungelber, flockiger, in Wasser leichtlöslicher Niederschlag gewonnen, der durch mehrmaliges Umfällen gereinigt werden muß[148]).

Jodat, saures, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](JO_3)_4 \cdot 4\,HJO_3$. Zur Lösung des Nitrates der schwarzen Reihe setzt man eine warme Lösung von Jodsäure und erhält dann das Salz als hellroten Niederschlag, der nach Umkrystallisieren ein dunkelrotes Krystallpulver bildet[148]).

Sulfat, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Kobalt(2)-sulfat wird in konzentriertem Ammoniak gelöst und nach 12 Stunden Stickoxyd bei Luftabschluß eingeleitet. Es fällt ein rotes, krystallinisches Pulver des Sulfates aus. Rein erhält man das Salz durch Zusatz von Nitronsulfat zur Lösung des Nitrates; im Filtrat vom Nitronnitrat wird das Sulfat mit Äther-Alkohol gefällt. 1 g Salz wird von etwa 220 g Wasser gelöst[148]).

Sulfat, saures, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$. Die konzentrierte Lösung des sauren Nitrates wird mit Nitronsulfat gefällt und das Filtrat mit Äther-Alkohol versetzt. Rotbraune Fällung, in Wasser schwerlöslich, im Gegensatz zum leichtlöslichen sauren Nitrat[148]).

Chromat, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](CrO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$. Gelbbraunes, amorphes, in Wasser schwerlösliches Salz[148]).

Nitrat, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](NO_3)_4$. Man löst zur Darstellung Kobalt(2)-nitrat in konzentriertem Ammoniak und leitet nach 12 Stunden Stickoxyd während $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei Luftabschluß ein. Das sich absetzende rote Krystallpulver wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert[148]). Umsetzungen s. oben. *Magn. Suscept.* eines Monohydrates $\chi = -0 \cdot 109 \cdot 10^{-6}$ [377]).

Nitrat, saures, $[N_2O_2(Co(NH_3)_5)_2](NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$, wird aus dem normalen Nitrat durch Fällen mit 20—25%-iger Salpetersäure als orangefarbiger Niederschlag gewonnen. Neben $CaCl_2$ verliert das Salz 1 H_2O.

Nitro-pentammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

(Xantho-Kobalt-salze)

Übersicht.

Die Nitro-pentammin- oder Xantho-kobalt-salze sind von Gibbs und Genth[3b]) entdeckt und von Jörgensen[26]) zuerst eingehend untersucht worden. Jörgensen hat auch die Erklärung der Isomerie zwischen Xantho- und Iso-Xantho-salzen gefunden; der instabile Iso-Xanthokomplex, der bei der Darstellung der Xantho-salze in gewissen Fällen gebildet wird, enthält die Nitritogruppe, -ONO, der Xantho-Komplex die Nitrogruppe, $-NO_2$.

Literatur S. 831.

Die Xantho-salze werden *dargestellt*, indem andere Acido-pentamminsalze mit leicht beweglichen Acidogruppen (Cl, Br, NO_3, OH u. a.) mit salpetriger Säure (Natriumnitrit in saurer Lösung) behandelt werden, oder indem in schon vorliegenden Nitro-Komplexen andere Gruppen durch Ammoniak ersetzt werden.

Die *Konstitution* des Xanthokomplexiones wird durch seine bei der Kombination mit verschiedenen Anionen unverändert bleibende Zusammensetzung bewiesen. Die Valenz geht aus der Zusammensetzung der Salze hervor und wird von zahlreichen kryoskopischen und Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt.

Die Konzentration von Kobalti-ionen, Co^{3+}, in einer Lösung, die in bezug auf Xantho-ionen l-molar ist — ein Maß der *Stabilität* des Komplexes — ist bei 25° gleich $2{,}9 \cdot 10^{-38}$ [160]). Der Xanthokomplex ist also stabiler als z. B. der Hexamminkomplex, weniger stabil als der Aquo-pentamminkomplex. Immerhin sind die Salze in wäßriger Lösung ziemlich unbeständig und werden beim Erhitzen zersetzt. Auch bei Belichtung und bei der Adsorption an Kohle tritt Zerfall ein.

Die *Lichtabsorption* ist von mehreren Forschern bestimmt worden, die für die Maxima folgende Zahlen angeben:

1. Max. bei $\lambda(m\mu)$ =	478[119])	455[317])	463[136])	—	—
2. ,, ,, ,, =	326[119])	338[317])	325[136])	310[116])	325[286]).

Nach Samuel[291]) treten drei Bandengruppen auf. Die Wellenlängen der Maxima in $m\mu$ sind:

λ = 525 **502** 455 ... 381 **345** ... 287 259 247,

wo die fett gedruckten Zahlen Hauptmaxima, die anderen schwach ausgeprägte Nebenmaxima bedeuten. Durch Punkte werden die Bandengruppen getrennt. Diese Zahlen stehen zu den älteren in auffälligem Widerspruch.

Die Lösungen der Nitro-pentammin-salze geben mit folgenden Salzen besonders charakteristische Fällungsreaktionen: $(NH_4)_2C_2O_4$, verdünnte HNO_3, K_2PtCl_4, $K_4Fe(CN)_6$ (in äußerst schwach ammoniakalischer Lösung)[26, 45]).

Salze von $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$.

Chlorid, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$. Das Salz ist leicht aus dem Isoxantho-, d. h. Nitrito-pentammin-kobalti-chlorid (s. S. 706) durch Erwärmen mit Wasser zu erhalten[26]). Man gewinnt es unmittelbar aus Chloro-pentammin-kobalti-chlorid, wenn man 20 g in der Hitze in 200 cm^3 H_2O und 50 cm^3 NH_3 (10%) löst, mit Salzsäure schwach sauer macht und auf dem Wasserbade nach Zusatz von 25 g Natriumnitrit erwärmt, bis eine tief braungelbe Lösung entstanden ist, die nach Erkalten mit 250 cm^3 konz. HCl gefällt wird[45]).

Das Chlorid bildet braungelbe, monoklin-prismatische Krystalle mit a:b:c = 1,1923:1:1,2443; β = 95° 23′[66]) oder (ziemlich übereinstimmend) 0,8834:1:0,8215; β = 92° 08′ (Strock[454])).

Dichte: D 18° = 1,698[66]); D 20° = 1,7934[141]); D 25° = 1,804; Mol.-Vol. = 144,7[213]).

Magnet. Suscept. $\chi = -0{,}264 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324, 325]). Die *Absorptionskante* des *K-Röntgenspektrums* entspricht der Wellenlänge = 4382,8 XE, identisch mit der kurzwelligen der beiden Kanten von Chloro-pentammin-chlorid, sowie von Dichloro-tetramminchlorid[236]).

Löslichkeit ist bedeutend: bei 19°: 0,1064 Mol/l[188]), bei 20°: 0,11 Mol/l[163, 492]).

Dichte der Lösung s. Tab. 13.

Die *Gefrierpunktserniedrigung* (Δt) der wäßrigen Lösungen ist von Werner und Herty[54]) und sehr sorgfältig von Harkins, Hall und Roberts[142]) bestimmt worden. Letztere Autoren finden:

Äq./l $\times 10^3$ = N	5	10	20
Δ t/2 N	5,263	5,127	4,939
i = Δ t/2 N·1,85	2,832	2,760	2,658
i ($CoCl_2$)	2,840	2,796	2,749
α (kryosk.) %	91,6	88,0	82,9
α (Leitf.) %	91,2	87,8	

Zum Vergleich sind die Werte des van't Hoffschen Koeffizienten i für das 3-ionige Kobalt(2)-chlorid in der vierten Zeile angeführt. Die Übereinstimmung beweist, daß das Xanthochlorid auch in 3 Ionen zerfallen ist. Die aus Gefrierpunkten und aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des klassischen Dissoziationsgrades stimmen gut miteinander überein.

Lichtabsorption s. S. 700.

Das *Äquivalentleitvermögen* ist von Harkins, Hall und Roberts[142]) bei 0° und 25°, von Lorenz und Posen[140]) bei 25° gemessen worden:

Tab. 13. Elektr. Leitvermögen und Dichte.

H., H. und R.					L. und P.	
Äq./l $\times 10^3$	l/Äq.	Λ (0°) (Ohm^{-1})	Λ (25°) (Ohm^{-1})	d $^{25}/_4$	l/Äq.	Λ (25°) (Ohm^{-1})
20,61	48,51	62,25	116,0	0,9984	64	116,4
9,910	100,9	—	122,4	0,9977	128	123,1
4,612	216,8	68,60	129,6	0,9970	256	128,7
1,801	555,3	71,0	134,3	0,9972	512	133,9
1,078	927,7	72,25	135,7	—	1024	136,6
0,5492	1821	72,70	137,5	—	∞	(138,7)

Chemisches Verhalten: In fester Form zerfällt das Chlorid beim Erhitzen auf 210° vollständig[158]).

Die wäßrige Lösung zerfällt im Licht der Quarzlampe nach der Formel:

$$[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + 2\,NH_4Cl + NH_4NO_2 + 2\,NH_3.$$

Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante K = $860 \cdot 10^{-6}$ Min^{-1}. Nach einer 60 Minuten dauernden Belichtung ist das Salz in 0,001-molarer Lösung zu 44,1% zerfallen[207, 227]).

Beim Schütteln der Lösung mit Kohle wird das Salz ebenfalls zersetzt[208]); das Kobalt(3) wird zu Kobalt(2) reduziert und als $[Co(NH_3)_2]^{2+}$ adsorbiert.

Chlorat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](ClO_3)_2$, ist in Wasser noch löslicher als das Chlorid[188]).

Perchlorat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](ClO_4)_2$, wird aus Sulfat mit Bariumperchlorat dargestellt[188]). Krystallisiert rhomb.-hemimorph[463]); *Löslichkeit* in Wasser: 0,0525 Mol/l bei 19° [188]).

Bromid, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Br_2$, weingelbe Krystalle[25]). Dichte D $^{25}/_4$ = 2,163, Mol.-Vol. 161,8[213]). *Löslichkeit* in Wasser: 0,0436 Mol/l bei 19°[188]); 0,046 Mol/l bei 20° [492]). Die Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung ist normal[25]).

Jodid, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]J_2$. Bei Umsetzung von Nitrat mit KJ entsteht stets Jodidnitrat, das bei mehrfachem Umkrystallisieren aus KJ-lösung reines Jodid

Literatur S. 831.

liefert. Es scheiden sich zuerst haarfeine braungelbe Nadeln ab, die sich dann in größere Oktaeder umwandeln. Die *Löslichkeiten* der beiden Formen sind verschieden, für jene 0,0945, für diese 0,0840 Mol/l bei 19°[188]; vgl. [492]. Die *Dichte* D $^{25}/_4$ der oktaedrischen Form = 2,400, das Mol.-Vol. = 185,0[213].

Sulfat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]SO_4$. Aus Chlorid und viel verd. H_2SO_4 entsteht braungelbes saures Sulfat, das beim Waschen mit Alkohol in das normale gelbe Sulfat übergeht[26]; vgl. [3b, 7]. *Löslichkeit* in Wasser bei 19°: 0,0442 Mol/l[188].

Salze von Stickstoff-Schwefelsäuren:

Imidosulfonat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]NH(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Citronengelbe Mikrokrystalle, die bei 100° 2 H_2O verlieren[200].

Amidosulfonat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](NH_2SO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Kleine, gelbe Prismen, Löslichkeit bei 20°: 0,5076 Mol/l[200].

Hydroxylamin-disulfonat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]N(OH)(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$. In Wasser ziemlich schwerlöslich[200].

Hydroxylamin-iso-disulfonat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]HN{:}(OSO_3)(SO_3) \cdot 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln[200].

Thiosulfat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]S_2O_3$, gelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle[225].

Selenat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]SeO_4$, aus Chlorid + Ag_2SeO_4. Hellgelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz. Die molare Leitfähigkeit zeigt normale Werte[164].

Chromat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]CrO_4 \cdot H_2O$, aus Nitrat + CrO_4''[7] vgl. [26]. Löslichkeit in Wasser: bei 0° = 0,000258 Mol/l[163]; bei 19° = 0,00062 Mol/l[188]; bei 20° = 0,000 547 Mol/l[163].

Bichromat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cr_2O_7$[7]. Löslichkeit bei 19°: 0,0018 Mol/l[188].

Molybdat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]MoO_4$, und **Wolframat,** $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]WO_4$, sind ziemlich leichtlösliche, kleine gelbbraune Krystalle[302].

Nitrat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$, wird aus dem Chlorid mit Salpetersäure in orangegelben Mikrooktaedern gefällt[26]. Monoklin-hemiedrisch[463]. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0,207 \cdot 10^{-6}$ [152], korr. nach [324, 325]. Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,017 Mol/l[163]; bei 19°: 0,0368 Mol/l[188]; bei 20°: 0,0396 Mol/l[163, 492]. Lichtabsorption s. S. 700.

Nitratchlorid, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl \cdot NO_3$. Große hellbraune Krystalle. D20° = 1,800[66].

Nitrit, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](NO_2)_2 \cdot 2H_2O$ aus Chlorid + $AgNO_2$. Sehr leichtlöslich[7].

Salze organischer Säuren.

Oxalat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]C_2O_4 \cdot aq$, gelbe Nadeln[3b]. Löslichkeit bei 0°: 0,00016 Mol/l[163]; bei 19°: 0,000 42 Mol/l[188]; bei 20°: 0,00043 Mol/l[163].

Pikrat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](C_6H_2N_3O_7)_2$. Haarfeine, gelbe Nadeln; Löslichkeit bei 19°: 0,000 50 Mol/l[188].

Naphthalin-β-sulfonat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5](C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Hell braungelbe Blätter; Löslichkeit bei 19°: 0,000 73 Mol/l[188].

Hexafluorosilicat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]SiF_6$; Löslichkeit bei 19°: 0,00259 Mol/l[188].

Von den 8 isomeren Verbindungen der Bruttoformel $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$ gehören 2 dieser Reihe an. Das sind[26]:

Tetranitro-diammin-kobaltiat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_2 = 3[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$. Orangegelber, fast unlöslicher Niederschlag.

Hexanitro-kobaltiat, $[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]_3[(NO_2)_6Co]_2 = 5[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$. Gelbbrauner Niederschlag, etwas löslich in Wasser.

Literatur S. 831.

Nitro-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]X_2$.

Die Salze dieser Reihe enthalten die Nitro- und Ammingruppen entweder in cis- oder in trans-Stellung. Alle Salze sind gelbbraun, die cis-Verbindungen (ausgenommen Dithionat) intensiver braun als die isomeren trans-Verbindungen. Die cis-Salze sind auch in der Regel viel löslicher als die der trans-Reihe. Zur Unterscheidung und Trennung kann man die Dithionate benutzen; cis-Dithionat ist auch in heißem Wasser fast unlöslich und krystallisiert in goldgelben kleinen Blättchen, trans-Dithionat ist viel leichter löslich und bildet stark gestreifte, glänzende Prismen. Das beste Mittel zur Unterscheidung der Isomeren ist die Überführung (Eindampfen mit Salzsäure) in Chloro-diäthylendiamin-ammin-chlorid und Ausfällen der sehr charakteristischen Dithionate dieser Reihe (das cis-Dithionat bildet derbe Krystalle, das trans-Dithionat lange Nadeln).

Cis-Reihe 1,2-$[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]X_2$[106]).

Folgende Darstellungsmethoden werden angegeben:

1. Einwirkung von Silbernitrit auf 1,2-Chloro-diäthylendiamin-ammin-kobaltichlorid;

2. Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,2-Aquo-diäthylendiamin-ammin-kobaltisalze (S. 671):

$$1{,}2-[Co \cdot H_2O\,en_2NH_3]X_3 + HNO_2 \rightarrow 1{,}2-[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]X_2 + HX + H_2O.$$

3. Einwirkung von Ammoniak auf 1,6-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltisalze (Umlagerung);

4. Oxydation von 1,2-Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltisalzen (S. 769) mit Perhydrol:

$$1{,}2-[(NO_2)(SCN)\,Co\,en_2]X + 4\,H_2O_2 + HX \rightarrow 1{,}2-[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]X_2 + CO_2 + H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Racemate.

Chlorid, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]Cl_2$, aus dem Bromid durch Silberchlorid; orangegelbe Prismen, die viel leichter löslich sind als das Bromid[106]).

Bromid, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]Br_2$. Dieses Salz, das als Ausgangsmaterial der übrigen dient, wird z. B. nach der oben angegebenen Methode 2 dargestellt. Es bildet große, dunkelgelbe, wasserlösliche Tafeln[106]). Spaltung s. unten.

Jodid, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]J_2$. Rötlichbraune, lange Nadeln, löslicher als die übrigen Halogensalze[106]).

Sulfat, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]SO_4 \cdot H_2O$ wird aus dem Bromid durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Äther-Alkohol gewonnen. Es bildet hellgelbe, prismatische Nadeln und ist das am leichtesten lösliche Salz der cis-Reihe[106]).

Dithionat, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]S_2O_6$, Darstellung s. oben. Gelbe Blättchen, in Wasser sehr schwer löslich[106]).

Nitrat, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3](NO_3)_2$, aus Bromid mit Silbernitrat; flache, gelbbraune Tafeln und Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich[106]).

Nitrat-bromid, $[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]Br \cdot NO_3$. Rotbraune, große Prismen, die aus dem Bromid mit konzentrierter Salpetersäure gefällt werden.

Aktive Salze.

Die cis-Salze sind in optisch aktive Komponenten spaltbar[316]); die aktiven Formen zeigen folgende Werte der spezifischen Drehung:

Bromid: $[\alpha]_C = \pm 20^0$, $[\alpha]_D = \pm 50^0$, $[\alpha]_E = \pm 150^0$,
Dithionat: „ $= \pm 50^0$, „ $= \pm 150^0$.

Literatur S. 831.

Trans-Reihe, 1,6-$[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]X_2$[106]).

Die Salze dieser Reihe erhält man durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf 1,6-Chloro-nitro- oder 1,6-Nitrato-nitro-diäthylendiaminkobaltisalz.

Bromid, $[NO_2 \cdot Coen_2NH_3]Br_2$. Dunkelbraune, kurze Säulen oder tafelförmige dicke Krystalle. 10 cm^3 Wasser lösen bei 26° 0,6867 g des Salzes[106]).

Jodid, $[NO_2 \cdot Coen_2NH_3]J_2 \cdot 1\,H_2O$. Braune, glänzende, prismatische Krystalle. 10 cm^3 Wasser lösen 0,7707 g bei 27°[106]).

Rhodanid, $[NO_2 \cdot Coen_2NH_3](SCN)_2$. Braungelbe, dicke, tafelförmige Krystalle. 10 cm^3 Wasser lösen bei 27° 1,458 g[106]).

Dithionat, $[NO_2 \cdot Coen_2NH_3]S_2O_6 \cdot 1\,H_2O$. Lange, seidenglänzende Prismen[106]). $\chi = -0{,}313 \times 10^{-6}$ [152]) korr. nach [324]).

Nitrat, $[NO_2 \cdot Coen_2NH_3](NO_3)_2 \cdot 0{,}5\,H_2O$, dunkelbraune, flache, rhombische Tafeln. 10 cm^3 Wasser lösen bei 27° 2,827 g des Salzes[106]).

Nitro-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Aus dem durch spontane Hydratisierung von $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl$ entstehendem roten Chlorid hat Jörgensen[30]) eine Reihe weiterer teils roter teils braungelber Salze hergestellt, die er sämtlich als $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$ formulierte. Das Hydroxyd dieser Reihe erhielten Werner, Klien[48]) durch Umsetzung von Isorhodanato-nitro-tetrammin-kobalti-chlorid mit Ag_2O und aus dem Hydroxyd gewannen sie weitere Salze. Andererseits konnte Werner[445]) auch aus $[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]NO_3$ durch $(NH_4)_2SO_4$ das bereits von Jörgensen beschriebene gelbbraune $[NO_2 \cdot CoH_2O(NH_3)_4]SO_4$ und durch NH_4NO_3 ein entsprechendes Nitrat erhalten; als er aber das „anormale" Chlorid $\{[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]Cl\}_2HCl$ (s. S. 761) mit konz. HCl (oder ein analoges Bromid mit HBr) behandelte, entstanden gelbe Krystallpulver, die mit den roten Halogeniden von Jörgensen isomer waren und sich in diese umwandelten. Hiernach betrachtet Werner[445]) die von ihm dargestellten gelben Halogenide (sowie alle gelbbraunen Salze) als Glieder der Reihe $[NO_2 \cdot CoH_2O(NH_3)_4]X_2$, die isomeren roten Halogenide aber als $[NO_2 \cdot XCo(NH_3)_4]X \cdot H_2O$ (Esohydrate).

Diese Auffassung kommt darauf hinaus, daß $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl$ in Lösung zwar stark zu $[NO_2, CoH_2O(NH_3)_4]Cl_2$ hydratisiert ist, wodurch in vielen Fällen die braungelben Salze dieses Komplexes entstehen, daß aber unter gewissen Bedingungen sich aus derselben Lösung Salze von $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$ zurückgewinnen lassen (Werner[446])). Meyer, Gröhler[342]) schließen sich der ursprünglichen Auffassung von Jörgensen an, ohne aber den mitgeteilten Tatbestand anders zu deuten. Eine Entscheidung ist z. Z. nicht zu treffen; über die Konfiguration ist nichts bekannt.

Chlorid, $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$, Darstellung s. oben; gelbes unbeständiges Krystallpulver, das sich mit saurer Reaktion löst[445]). — Ein von Jörgensen[30]) früher als Nitro-aquo-chlorid beschriebenes Salz (rote rhombische Tafeln) ist nach Werner[445]) als $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ (Esohydrat) zu betrachten; Gefrierpunkte bei[54]). — Ein „basisches" Chlorid $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]OH \cdot Cl$ (tiefrote Prismen)[30]) dürfte als $[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ aufzufassen sein.

Bromid $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Br_2$, aus $\{[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]Br\}_2HBr$ + konz. HBr unter Kühlung; gelbes Pulver, das schnell in rotes $[NO_2 \cdot Br \cdot Co(NH_3)_4]Br \cdot H_2O$ übergeht[445]). Mit diesem soll das früher als Nitro-aquo-bromid beschriebene zinnoberrote Bromid von Jörgensen[30]) identisch sein.

Jodid $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]J_2$, aus Hydroxyd; dunkelbraune lösliche Krystalle[48]).

Hydroxyd $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](OH)_2$. Darst. der gelbbraunen, stark basischen Lösung s. oben [48]).

Sulfat $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SO_4$, Darst. s. oben; braungelbe rhomboidische Tafeln, wenig löslich[30, 445]).

Hydrosulfat $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](SO_4H)_2$, rotes Salz[342]).

Selenat $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SeO_4$, gelb, wenig löslich[342]).

Hydroselenat $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](SeO_4H)_2$, rotgelb[342]).

Carbonat (rötlich)[48]); Oxalat (orangerot)[48]); Tartrat (hellfleischfarben)[48]); Chloroauriatchlorid (rote Prismen)[30]); Chloroirideat (rötlichgelb)[173]); Bromoirideat (schwarz)[197]); Chloroplatoat (rote Nadeln)[30]).

Naphthionat (2 H_2O), hellbraune Prismen[465]).

Sulfoacetat $[(NO_2)Co \cdot H_2O(NH_3)_4](SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2)$, braungelb[471]).

Nitro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]X_2$[465]).

Aus älteren Angaben bei Werner[106, 108]) war bekannt, daß cis- und trans-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Coen_2]$-salze in Lösung zu $[NO_2 \cdot Co(H_2O)en_2]^{\cdot\cdot}$ hydratisiert werden. Die Gewinnung der festen Salze ist schwierig; sie gelingt bei cis- und trans-Form durch 1,4-Naphthylamino-sulfosäure; die Naphthionate geben bei Zersetzung mit Säuren (unter Ausfällung der organischen Säure) Lösungen, aus denen nach Konzentrierung die $[NO_2 \cdot Co(H_2O)en_2]$-salze durch Alkohol gefällt werden[465]).

Die cis-Salze sind orange und krystallisieren schlecht; sie lösen sich leichter als die braunen, gut krystallisierenden trans-Salze. Beide Formen geben braune Lösungen[465]).

Cis-Reihe, 1,2-$[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O\ en_2]X_2$.

Racemate.

Sulfat (0 H_2O), sehr lösl.[465]); vielleicht mit dem als trans-Sulfat aus 1,6-$[NO_2 \cdot NO_3 \cdot Coen_2]NO_3$ beschriebenen Salz[106]) identisch.

Selenat (0 H_2O), Blättchen, weniger lösl. als Sulfat[465]).

Oxalat (0 H_2O), weniger lösl. als Selenat[465]).

Nitrat (0 H_2O), Drusen, sehr lösl.[465]).

Naphthionat (3 H_2O), goldbraune Prismen, rhombisch; Lösl. bei 18°: 2 g/100 g H_2O[465]).

Optisch aktive Salze.

Die Spaltung mit den üblichen aktiven Säuren war nicht durchführbar. Die aktiven Formen können aber durch Hydrolyse von akt. $[NO_2 \cdot Cl \cdot Coen_2]$-salzen erhalten werden, wenigstens in Lösung[108, 465]). Die akt. Naphthionate sind optisch identisch und wenig verschieden vom inakt. Salz[465]).

trans-Reihe, 1,6-$[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O\ en_2]X_2$[465]).

Darstellung und Eigenschaften s. oben. Beschrieben sind Sulfat (0 H_2O, Nadeln), Selenat (0 H_2O, Nadeln), Oxalat (0 H_2O, rhomb. Blättchen), Nitrat (0 H_2O, monokl. Prismen, leicht lösl.), Naphthionat (3 H_2O, hellbraune Nadeln)[465]).

Nitro-aquo-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O \cdot tn_2]X_2$.

Das Nitrat ist von Lindenberg[76]) aus $[(NO_2)_2Co \cdot tn_2]NO_2 + HNO_3$ dargestellt und als dichroitisches Salz (bräunlichrot-rubinrot) beschrieben worden; monokline Krystalle.

Literatur S. 831.

Nitrito-pentammin-kobalti-salze, $[ONO \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Nur das Chlorid $[ONO \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ ist bekannt.

Wenn man bei der Herstellung von Nitro-pentammin-kobalti-chlorid (Xanthochlorid, S. 700) nach Jörgensen[45]) aus $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$ nach Zusatz von HCl und $NaNO_2$ nicht erwärmt, sondern die Lösung kalt stehen läßt, so scheidet sich ein chamoisfarbiger, wenig löslicher Niederschlag (kleine Sterne und Nadeln) aus, der in der Zusammensetzung dem Xanthochlorid gleicht und beim Stehen oder bei Erwärmen für sich oder mit Wasser in dieses übergeht[26]). Das „Isoxanthochlorid“ wird als Nitritoverbindung aufgefaßt, so daß also die Isomerie durch die Verschiedenheit von $-NO_2$ und $ON-O-$ zu erklären wäre[26]). Isoxanthochlorid ist etwa viermal weniger löslich als Xanthochlorid. Die frische Lösung ist rötlich gelb[26]), ihr Absorptionspektrum soll aber nach Piutti[116]) mit dem des Xanthochlorids übereinstimmen. Das elektr. Leitvermögen von Isoxanthosalz ist etwas größer als das des Isomeren[29]). Isoxanthochloridlösung (frisch) gibt mit $PtCl_4''$, $PtCl_6''$ scharlachrote, mit Cr_2O_7'' orangerote, mit festem NH_4NO_3 hochrote Fällungen[26]).

Nitrato-pentammin-kobaltisalze, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

(Nitratopurpureosalze.)

Man gelangt zu dieser Reihe von den Aquo-pentammin-salzen ausgehend, wenn dieselben mit einem Überschuß von Salpetersäure erwärmt werden[343, 3, 8, 10]):

$$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]X_3 + HNO_3 \rightarrow [NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X_2 + HX + H_2O.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, und besonders in heißer Wasserlösung werden die Salze schnell in Roseosalz zurückverwandelt. Die molare Leitfähigkeit der Salze mit einwertigen Anionen, in frisch bereiteter Lösung von der Größenordnung eines ternären Elektrolyten, nimmt mit der Zeit entsprechend zu; ihre Messung als Funktion der Zeit gibt die Geschwindigkeitskonstante der Hydratisierung. Der Wert der Konstante (s. bei Chlorid und Nitrat), die etwa 10mal größer ist als diejenige der Chloro-pentammin-salze, stützt das qualitativ begründete Urteil, daß dieser Komplex ziemlich instabil ist. Die Salze werden schon beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Kobaltihydroxyd vollständig zersetzt, ebenso von Natriumhydroxyd. Das Chlorid, mit Silberoxyd verrieben, gibt nicht das Hydroxyd der Reihe, sondern ein Gemisch von Aquo-pentammin-nitrat und -hydroxyd.

Die Salze sind rot oder rotviolett (Lichtabsorption bei Nitrat, S. 707), in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich. Mit vielen der gebräuchlichen Fällungsreagenzien gibt das Kation deswegen sofort Niederschläge der entsprechenden Salze, so mit verd. HCl, HBr, HNO_3, festem KJ, $PtCl_6''$, $PtBr_6''$, S_2O_6'', CrO_4'', Cr_2O_7''. Besonders charakteristisch und empfehlenswert sind Salzsäure und Natriumdithionat. Ohne fällende Wirkung sind verd. H_2SO_4, H_2SiF_6, Na_2HPO_4 $Na_4P_2O_7$, $HgCl_2$, $Fe(CN)_6'''$[10, 45]).

Chlorid, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$. Das Nitrat, in schwach schwefelsaurem Wasser gelöst, wird in kalte, konzentrierte Salzsäure hineingegossen. Es bildet kleine. violette Oktaeder[10]). Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 18°: 0,0279 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0331 Mol/l[492]). Die molare Leitfähigkeit bei 25° ist[29]):

l/Mol =	125	250	500	1000	2000
μ (Ohm^{-1}) =	233,4	248,3	263,1	277,8	303,1 (umgerechnet),

nimmt aber mit der Zeit wegen der Hydratisierung stark zu. Die Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Überganges in Roseosalz, konduktome-

trisch gemessen, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O \rightarrow [Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Cl_2(NO_3)$, ist $k(\log^{10}) = 0{,}78 \cdot 10^{-3}\ Min^{-1}$ bei 25° [104]; s. hierzu Nitrat.

Chlorat, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5](ClO_3)_2$, wird aus dem Chlorid mit festem Natriumchlorat gefällt. Prismatische Krystalle, deren Löslichkeit in Wasser von 18° 0,0970 Mol/l beträgt[188].

Perchlorat, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5](ClO_4)_2$, wird aus dem Nitrat mit Perchlorsäure gefällt. Körnige Krystalle; Löslichkeit in Wasser von 18°: 0,0278 Mol/l[188].

Bromid, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Br_2$, ist dem Chlorid sehr ähnlich, doch etwas mehr violett im Farbenton[10]. Löslichkeit in Wasser von 18°: 0,0159 Mol/l[188]; bei 20°: 0,026 Mol/l[492]. Die molare Leitfähigkeit bei 25° ist von Werner und Miolati[29] gemessen worden:

l/Mol =	250	500	1000	2000
μ (Ohm^{-1}) =	287,9	306,3	322,8	336,5 (umgerechnet)

Das Salz wird in Lösung sehr rasch hydratisiert.

Jodid, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]J_2$, bildet, mit Kaliumjodid gefällt, körnige Krystalle; Löslichkeit bei 18°: 0,0271 Mol/l[188]; bei 20°: 0,0338 Mol/l[492].

Sulfat, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]SO_4 \cdot 1\ H_2O$. Das Nitrat wird in Wasser durch Zusatz von Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Rotviolette, schwerlösliche Nadeln[10]. Die bei 18° gesättigte, wäßrige Lösung enthält 0,0050 Mol/l[188].

Dithionat (1 H_2O), rote Nadeln, schwerlösl.[10].

Selenat (0 H_2O), rosa Nadeln, in der Hitze leichtlösl.[203].

Chromat (0 H_2O), ockergelbes Krystallpulver[10], Löslichkeit: 0,00061 Mol/l (18°)[188].

Bichromat (1 H_2O), orange[10]; Löslichkeit: 0,00103 Mol/l (18°)[188].

Molybdat (0 H_2O), rot, wenig lösl.[302, 276].

Wolframat $[NO_3Co(NH_3)_5]W_2O_7 \cdot 2\ H_2O$, dunkelrot, wenig löslich[302].

Nitrat, $[NO_3 \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$, wird durch Erwärmen von Roseonitrat (S. 670) mit Salpetersäure dargestellt[343, 3, 8, 10, 238]. Will man von $CoCO_3$ oder $Co(NO_3)_2$ ausgehen, so arbeitet man, wie bei Luteonitrat (S. 650) beschrieben; das rote Filtrat vom Luteojodidnitrat enthält viel Roseosalz, das durch Erwärmen mit viel HNO_3 in Nitrato-nitrat umgewandelt wird[10]. — Rotviolette, tetragonale Oktaeder[3]. D $^{25}/_4 = 1{,}868$, Mol.-Vol. = 176,7[215]. *Löslichkeit* in Wasser bei 16°: 0,011 Mol/l[10]; bei 18°: 0,0122 Mol/l[188]; bei 20°: 0,01 Mol/l[492]. Molare *Lösungswärme*: −14,9 kcal[161]. — Die Löslichkeit in Ammoniak nimmt mit steigender NH_3-Konz. erheblich zu[266], s. unten. Für die *Lichtabsorption* der 0,015 m-Lösung geben Luther, Nikolopulos[126] folgende mol. Absorptionskoeffizienten (A) an:

λ (mμ) =	684	644	613	579	546	542	495	484	470	460	436	405
A =	0,4	0,9	2,1	11,7	25,7	29,7	44,0	45,2	41,2	37,3	17,9	12,2

Es besteht weitgehende Übereinstimmung mit der Absorption der Roseosalze; vgl. auch Valla[105].

Die *Geschwindigkeitskonstante* k der (monomolekularen) Hydratisierung bei 25° beträgt nach Lamb, Marden[104]:

	in Wasser	HNO_3 (0,001 n)	HNO_3 (0,002 n)	Na-acetat (0,0146 n)
$k \cdot 10^3(\log^{10})$:	0,73—0,79	0,71	0,58	0,66

Literatur S. 831.

Brönsted u. a.[439]) fanden bei 15°: $k \cdot 10^3$ ($\log^{10}$) = 0,157, bei 20°: 0,328, bei 25°: 0,78, also gute Übereinstimmung mit Lamb, Marden.

Die *Wärmetönung* der Hydratisierung beträgt bei 25° 0,48 kcal[161]).

Als Bodenkörper unter Wasser und Salpetersäure bis 48% ist das Nitrat bei 11° metastabil, indem es bis 35% HNO_3 in normales, zwischen 35 und 48% HNO_3 in saures Aquo-pentamminnitrat übergeht; in Säure mit mehr als 48% HNO_3 entsteht dagegen saures Nitrato-pentamminnitrat (Benrath[238])).

Die Löslichkeitskurve in Ammoniak verschiedener Konzentration zeigt, daß auch in diesem Falle das Salz metastabil ist und in Hexammin-nitrat umgewandelt wird[266]).

Im Licht der Quarzlampe wird die Lösung des Salzes zersetzt: $[NO_3Co(NH_3)_5](NO_3)_2 + 3\,H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + 3\,NH_4NO_3 + 2\,NH_3$, und zwar in 60 Min. zu einem Betrag von 100%[227]).

Salze organischer Säuren:

Oxalat (0 H_2O), rote Nadeln[10]); Löslichkeit bei 18°: 0,0043 Mol/l[188]).

Pikrat (0 H_2O), orange Nadeln; Löslichkeit bei 18°: 0,00059 Mol/l[188]).

Naphthalin-β-sulfonat (3 H_2O), hellrot; Löslichkeit bei 18°: 0,00086 Mol/l[188]).

Fluosilicat (0 H_2O), hellrot; Löslichkeit bei 18°: 0,0038 Mol/l[188]).

Nitrato-diäthylendiamin-ammin-kobaltisalze, $[NO_3 \cdot Co \cdot en_2NH_3]X_2$.

Das Nitrat dieser Reihe entsteht normalerweise beim Eindampfen einer Lösung des Aquo-diäthylendiamin-ammin-kobaltinitrats mit Salpetersäure:

$$[Co \cdot H_2O \cdot en_2 \cdot NH_3](NO_3)_3 \rightarrow [NO_3 \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3](NO_3)_2 + H_2O$$ [106]).

Aus dem cis-Aquo-diäthylendiamin-ammin-nitrat erhält man das cis-Nitrato-diäthylendiamin-ammin-nitrat. Das ähnlich dargestellte trans-Nitrat enthält aber immer gleichzeitig etwas cis-Nitrat. Die beiden Reihen sind über die Dithionate zu trennen, da cis-Dithionat in Wasser fast unlöslich, trans-Dithionat ziemlich löslich ist. Die Konfiguration wurde durch Eindampfen mit Salzsäure festgestellt, denn hierbei bilden sich ohne Umlagerung die beiden isomeren Chloride der Chloro-diäthylendiamin-ammin-Reihe. Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak tritt aber eine teilweise Umlagerung ein, und man erhält in beiden Fällen ein Gemisch von cis- und trans-Diäthylendiamin-diammin-kobaltisalz.

Cis-Nitrat, 1,2-$[NO_3 \cdot Coen_2NH_3](NO_3)_2$. Kleine, glänzende, orangerote Krystalle, in heißem Wasser etwas löslich[106]).

Cis-Dithionat, 1,2-$[NO_3 \cdot Coen_2NH_3]S_2O_6$, ist in Wasser unlöslich[106]).

Trans-Dithionat, 1,6-$[NO_3 \cdot Coen_2NH_3]S_2O_6$. Aus dem Gemisch von cis- und trans-Nitrat wird durch S_2O_6'' cis-Dithionat gefällt; aus der Mutterlauge setzt sich die trans-Verbindung als orangefarbige Nadeln ab[106]).

Nitrato-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[NO_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Das Nitrat dieser Reihe ist von Brönsted[439]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carbonato-tetrammin-kobalti-nitrat in roten Krystallen dargestellt worden; es entsteht auch aus $[(HO)_2Co(NH_3)_4]OH + 3\,HNO_3$[467]). Leitvermögen ist gemessen[467]). In wäßriger Lösung wird das Salz hydratisiert, eine Reaktion, die kolorimetrisch oder durch Bestimmung der Leitfähigkeit (vgl. [37])) verfolgt werden kann. Für die Geschwindigkeitskonstante, die von der Wasserstoffionenkonzentration C_{H^+} abhängig ist, sind folgende Ausdrücke gefunden worden[439, 217]):

Literatur S. 831.

bei 15° $k = 7{,}6 \cdot 10^{-4} + 1{,}07 \cdot 10^{-5}/C_{H^+}$ (ln^e, Min.),
„ 20° $k = 16{,}0 \cdot 10^{-4} + 3{,}2 \cdot 10^{-5}/C_{H^+}$.

Die Geschwindigkeit nimmt, wie zu erwarten, mit steigender C_{H^+} ab.

Die Löslichkeit in Ammoniak ist von Benrath und Pitzler[266]) bei 25° bestimmt worden. Bei steigender Ammoniakkonzentration nimmt sie anfangs stark zu, um von einer gewissen Konzentration ab noch steiler zu fallen. Der Abfall steht mit der Bildung des stabilen Hexamminkomplexes in Verbindung.

Acidogruppen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Cyano-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[CN \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Chlorid, $[CN \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$, wird aus dem Sulfito-aquo-tetrammin-kobalti-cyanid (s. S. 717) beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure als hellrötlichgelbes Krystallpulver erhalten. Konstitutionsbeweisend sind die Tatsachen, daß kein Cyan, aber alles Chlor ionogen gebunden ist, ferner, daß das Wasser noch nicht bei 80° entweicht. Das Salz ist in Wasser, wenn auch in kaltem nicht sehr gut, löslich[43]).

Isorhodanato-pentammin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Die Salze dieser Reihe werden gebildet, wenn Aquo-pentammin-kobalti-salze mit Kaliumrhodanid erhitzt werden, z. B. 15 g Roseosulfat + 15 g KCNS in 600 cm³ schwach essigsaurem Wasser[48]). Nach einer später angegebenen[88]), verbesserten Methode wird Ammoniumrhodanid mit Kobaltoxyd geschmolzen, nach der Erstarrung mit wenig Ammoniak versetzt und in viel Wasser aufgenommen. Mit Salzsäure wird ein Rohchlorid gewonnen, das der leichteren Reinigung wegen in Sulfat übergeführt wird. Die übrigen Salze werden durch einfache Umsetzung gewonnen.

Die Salze sind gelbrot, in Wasser nicht sehr löslich. Das *Absorptionsspektrum* der Salzlösungen ist durch zwei Maxima gekennzeichnet, die nach[119]) bei $\lambda = 500{,}0$ und $295{,}0$ mμ, nach[317]) bei 512 und 298 mμ liegen. Die Lösungen geben hellgelbrote Niederschläge mit konz. HCl, HBr, HNO_3, SiF_6'', BF_4', Cr_2O_7''; $Fe(CN)_6'''$ fällt braunrot. Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid fällen Kobaltsulfid, durch Kaliumhydroxyd werden die Salze in der Hitze zersetzt[48]).

Bei der Oxydation mit Chlor wird der Hexammin-komplex gebildet, was auf die Iso-konstitution der Acidogruppe schließen läßt[48, 88]).

Chlorid $[SCN \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$, aus Nitrat und HCl, ziegelrotes Krystallpulver[48]); Lösl. bei 20°: 0,039 Mol/l[163]).

Bromid (0 H_2O), hellfleischfarben, wenig löslich[48]).

Jodid (0 H_2O), aus Sulfat + KJ, dunkelfleischfarbiges Pulver, weniger löslich als Bromid[48]).

Rhodanid (0 H_2O), bordeauxrotes Krystallpulver, leicht löslich[48]).

Sulfat (2 H_2O), Darstellung s. oben, dient als Ausgangsmaterial für die anderen Salze. Gelbrote Blättchen[48, 88]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}294 \times 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324, 325]); Löslichkeit ist gering: bei 20°: 0,029 Mol/l[48, 163]).

Selenat (2 H_2O), gelbbraune Krystalle, wenig löslich[203]).

Chromat (0 H_2O), Lösl. bei 0°: 0,00107 Mol/l[163]).

Molybdat (0 H_2O), dunkelrot, wenig löslich[276]).

Nitrit (0 H_2O), gelbrote Krystalle[48]).

Literatur S. 831.

Nitrat (0 H_2O), gelbrote Krystalle, sehr wenig löslich[48]; Lösung gibt mit $AgNO_3$ gelbbraune Krystallblättchen von $[AgSCN \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_3$, aus der Ag nicht durch Cl′ gefällt wird[48].

Chloroplateat (0 H_2O) und Chloroplatoat (0 H_2O)[48].

Isorhodanato-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Co \cdot en_2 \cdot NH_3]X_2$.

Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf 1,2- oder 1,6-Chloro- (oder Bromo-)isorhodanato-diäthylendiamin-salz wird obige Reihe erhalten, und zwar stets ein Gemisch beider Stereoisomeren, die durch die verschiedene Löslichkeit der Rhodanide getrennt werden können[106].

$$1{,}2\text{-}\left[{}^{Cl}_{SCN}Co\,en_2\right]SCN + NH_3 \rightarrow \left[SCN \cdot Co\,en_2NH_3\right]{}^{Cl}_{SCN}.$$

Cis-Reihe, 1,2-$[SCN \cdot Co\,en_2NH_3]X_2$[106].

Racemate.

Die Salze sind rotbraun gefärbt. Bei der Oxydation werden je nach dem Oxydationsmittel verschiedene Produkte erhalten; mit Wasserstoffperoxyd führt die Oxydation zu cis-Diäthylendiamin-diammin-salz, d. h. verläuft normal; durch konzentrierte Salpetersäure und Eindampfen mit HCl aber erhält man cis-Chloro-diäthylendiamin-ammin-salz[106].

Jodid (0 H_2O). Rotbraune säulenförmige Krystalle; leicht löslich[106].

Rhodanid (0 H_2O). Rotbraune kleine Krystalle; ziemlich leicht löslich[106].

Dithionat (0 H_2O). Orangerote Blätter; sehr wenig löslich[106]. Silbernitrat gibt eine Additionsverbindung $[AgSCN \cdot Co\,en_2NH_3](NO_3)(S_2O_6)$, die glänzende, gelbe, kleine Krystalle bildet, in Wasser schwer löslich[106].

Aktive Salze (v. Arx[490]).

Behandlung von aktivem (l-) Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-perchlorat (S. 766) mit flüssigem NH_3 gibt ein Gemisch von d- und inaktivem Isorhodanato-diäthylendiamin-ammin-kobalti-salz, woraus durch fraktionierte Fällung mit NH_4CNS das weniger lösliche d-Chlorid-rhodanid abgeschieden wird. In entsprechender Weise wird ein l-Isorhodanato-diäthylendiamin-ammin-kobalti-chlorid-rhodanid dargestellt. Aus diesen beiden aktiven Salzen werden die übrigen durch Umsetzung mit den entsprechenden Anionen erhalten. Alle Salze sind wasserfrei mit Ausnahme der beiden Chloride, die beim Erwärmen 1–2 H_2O abgeben.

d- und l-Chlorid, $[\alpha]_C = \pm 21{,}8^0$, $[\alpha]_D = \pm 71^0$.

d- und l-Perchlorat, weinrote hemiedrische Krystalle, sehr leicht löslich, $[\alpha]_C = \pm 17^0$, $[\alpha]_D = \pm 59^0$.

d- und l-Bromid, dunkelorangerote, glasglänzende Krystallaggregate, $[\alpha]_C = \pm 18^0$, $[\alpha]_D = \pm 62$.

d- und l-Rhodanid, ziemlich schwer löslich, $[\alpha]_C = \pm 19{,}6^0$, $[\alpha]_D = \pm 63^0$.

d- und l-Rhodanid-chlorid, dunkelorangefarbene, glasglänzende Krystalle, $[\alpha]_D = \pm 62^0$. Die stark anomale Rotationsdispersion ergibt sich aus den weiteren Drehungswerten:

λ (mμ) =	662,7	643,5	617,5	598,5	589,5	560	547,5	537	527	507,5
[α] =	ca 8⁰	21⁰	37,0⁰	52⁰	62⁰	100⁰	120⁰	100⁰	60⁰	—40⁰

Die 0,5%ige Lösung zeigt nach 88 Stunden keine merkliche Racemisierung.

d- und l-Nitrit, mittlere Löslichkeit, $[\alpha]_C = \pm 21{,}6^0$, $[\alpha]_D = \pm 70^0$.

d- und l-Nitrat, ziegelrotes Pulver, $[\alpha]_C = \pm 20{,}6^0$, $[\alpha]_D = \pm 67^0$.

Literatur S. 831.

Trans-Reihe, 1,6-$[SCN \cdot Co en_2NH_3]X_2$[106]).

Die Salze sind rot bis gelbrot. Bei der Oxydation verhalten sie sich den cis-Salzen ganz ähnlich, nur werden die trans-Isomeren der oben erwähnten Oxydationsprodukte gebildet.

Jodid (1 H_2O). Ziegelrote kleine Prismen; leicht löslich[106]).

Rhodanid (0 H_2O). Rotorangefarbige Nadeln; wenig löslich[106]).

Dithionatbromid (2 H_2O). Braunrote, prism. Krystalle; ziemlich leicht löslich[106]).

Nitrat ist nicht bekannt, wohl aber eine Additionsverbindung mit $AgNO_3$, nämlich $[SCN \cdot Co en_2NH_3](NO_3)_2 \cdot 2 AgNO_3 = [Ag_2SCN \cdot Co en_2NH_3](NO_3)_4$, gelbe wasserlösliche Nadeln[106]).

Isorhodanato-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$.

Man erwärmt Diaquo-tetrammin-kobalti-sulfat (S. 673) mit Kaliumrhodanid in essigsaurer Lösung[61, 88]). Die Salze sind hell- bis dunkelrot. Dargestellt sind Chlorid, Nitrat und Nitrit, die sämtlich wasserfrei krystallisieren und in Wasser löslich sind. Das Nitrit geht beim Erhitzen unter Wasserverlust in Isorhodanato-nitro-tetrammin-nitrit über.

Isorhodanato-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]X_2$.

Cis-Reihe, 1,2-$[SCN \cdot Co \cdot H_2O en_2]X_2$[106]).

Dithionat, 1,2-$[SCN \cdot Co \cdot H_2O en_2]S_2O_6 \cdot H_2O$ wird erhalten, wenn man 1,6-$[SCN \cdot Cl \cdot Co en_2]$-dithionat mit konz. NH_3 behandelt, wobei zuerst 1,2-$[SCN \cdot HO \cdot Co en_2]_2S_2O_6$ entsteht, und dann mit Essigsäure versetzt; orangefarbige, leicht lösliche Nadeln[106]). Oxydation mit H_2O_2 und Eindampfen mit HCl führt zu cis-$[Cl \cdot Co \cdot NH_3 \cdot en_2]Cl_2$. Bei Behandlung mit HCl, $NaNO_2$, KCNS wird H_2O durch einen Säurerest verdrängt und es bilden sich cis-Diacidosalze.

Rhodanid, 1,2-$[SCN \cdot Co \cdot H_2O en_2](SCN)_2$, aus Dithionat und KCNS, hochrotes Pulver[106]).

Ein Additionsprodukt des Perchlorats mit $AgNO_3$, $[AgSCN \cdot Co \cdot H_2O\, en_2](ClO_4)_2(NO_3) \cdot 2 H_2O$, orangefarbige Krystalle, ist dargestellt[106]).

Trans-Reihe, 1,6-$[SCN \cdot Co \cdot H_2O en_2]X_2$[106]).

Zuerst wird aus 1,6-Isorhodanato-chloro-diäthylendiamin-kobalti-rhodanid durch schwaches Erwärmen mit Kalilauge 1,6-Isorhodanato-hydroxo-diäthylendiamin-rhodanid dargestellt; die Neutralisation des Hydroxosalzes mit Bromwasserstoffsäure gibt das Isorhodanato-aquo-bromid. Folgende Salze sind beschrieben worden: Bromid (2 H_2O), Rhodanid (1 H_2O), Nitrit, Nitrat (1 H_2O). Sie sind violettrot bis dunkelrot. Das Nitrat gibt eine Verbindung mit $AgNO_3$: $[Ag_2SCN \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$, hellrote Nadeln. Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd wird 1,6-Chloro-diäthylendiamin-ammin-salz gebildet. Salpetrige Säure gibt 1,6-Isorhodanato-nitrito-salz.

Bicarbonato-pentammin-kobalti-salze, $[HCO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$[91]).

Die Salze dieser Reihe werden gebildet, wenn Kohlendioxyd in Lösungen der entsprechenden Hydroxo-pentammin-kobalti-salze (S. 694) eingeleitet wird. Die Reaktion ist umkehrbar und wird beim Erwärmen rückgängig gemacht.

Bromid, $[HCO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Br_2$. Violettrotes Pulver.

Dithionat, $[HCO_3 \cdot Co(NH_3)_5]S_2O_6$. Ziegelrotes Krystallpulver.

Nitrat, $[HCO_3 \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$. Blaßkarminrotes, krystallinisches Pulver, in Wasser mit schwach basischer Reaktion ziemlich schwerlöslich[91]).

Literatur S. 831.

Carbonato-bis-pentammin-kobalti-salze, $[CO_3(Co(NH_3)_5)_2]X_4$.

Sulfat, $[CO_3(Co(NH_3)_5)_2](SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, wurde von Kranig[256]) bei der Oxydation von ammoniakalischem Kobalt(2)-sulfat mit Luft bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat als leichtlösliches Salz erhalten. Von Bariumionen wird sofort nur $BaSO_4$ gefällt, im Filtrat langsam Bariumcarbonat gebildet. Bei der Umsetzung mit anderen Salzen werden carbonatfreie Komplexe gebildet.

Formiato-pentammin-kobalti-salze, $[HCO_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$[336]).

Werden erhalten aus $[Co \cdot H_2O(NH_3)_5](OH)_3 + HCOOH$; aus der Lösung fällt durch S_2O_6'' das $[HCO_2 \cdot Co(NH_3)_5]S_2O_6$, zinnoberrot, unlöslich; es gibt mit HCl ein rotes Chlorid $[HCO_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$[336]).

Acetato-pentammin-kobalti-salze, $[CH_3CO_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$[91]).

Das Nitrat wird erhalten, wenn Hydroxo-pentammin-kobalti-nitrat (S. 695) mit Essigsäureanhydrid verrieben wird.

Jodid, $[CH_3 \cdot CO_2 \cdot Co(NH_3)_5]J_2$. Gelbstichig karmoisinrote Nädelchen.

Nitrat, $[CH_3 \cdot CO_2 \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_2$. Leuchtend karminrotes Krystallpulver, in Wasser ziemlich leichtlöslich[91, 336]).

Propionato-pentammin-kobalti-salze, $[CH_3CH_2CO_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Nitrat wird aus dem Hydroxo-pentammin-kobalti-nitrat (S. 695) mit Propionsäureanhydrid dargestellt. Blaßviolettes, in Wasser leichtlösliches Pulver, das nicht analysenrein erhalten wurde[91]).

p-Nitrophenolato-pentammin-kobalti-salze, $[C_6H_4NO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

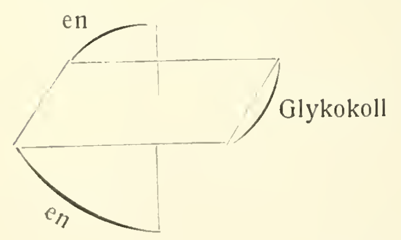
p-Nitrophenolat, $[p\text{-}C_6H_4NO_3 \cdot Co(NH_3)_5](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, bildet orangefarbige Platten, deren wäßrige Lösungen beständig sind, von Platin aber (im Widerstandsgefäß) katalytisch hydrolysiert werden[218]). Es sind auch entsprechende Verbindungen von $[p\text{-}C_6H_4NO_3 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]^{\cdot\cdot}$ dargestellt worden[218]).

Pikrato-pentammin-kobalti-salze, $[C_6H_2N_3O_7 \cdot Co(NH_3)_5]X_2$.

Das Pikrat, $[C_6H_2N_3O_7 \cdot Co(NH_3)_5](C_6H_2N_3O_7)_2 \cdot 3\,H_2O$, bildet glänzende goldfarbige Blätter[218]); auch $[C_6H_2N_3O_7 \cdot Co \cdot H_2Oen_2](C_6H_2N_3O_7)_2 \cdot 4\,H_2O$ ist beschrieben[218]).

Glykokoll-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot Co\,en_2]X_2$[202]).

Das amphotere Anion der Aminoessigsäure ist koordinativ 2-wertig und setzt dabei die positive Ladung um eine Einheit herab. Die Konfiguration des Komplexes ist nebenstehende:



Die Spaltung des asymmetrischen Kations in optische Antipoden wird über d-Bromcampher-π-sulfonat ausgeführt.

Chlorid, racemisches, $[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot Co\,en_2]Cl_2 \cdot H_2O$. Wird durch Erwärmen von trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid mit einer Lösung von Glykokoll in Sodalösung dargestellt. Die mit Alkohol gefällten Krystalle sind ziegelrot[202]).

l-(d-Bromcampher-π-sulfonat), $l\text{-}[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot Co\,en_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 \cdot 10\,H_2O$. Chlorid wird mit dem Silbersalz der Sulfonsäure versetzt und aus dem

Literatur S. 831.

Filtrat das l-Salz mit Alkohol gefällt. Das leichter lösliche d-Salz ist nicht dargestellt worden. Die molare Drehung des Salzes beträgt $[M]_C = -134^0$; nach Abzug des Drehungswertes des Anions erhält man hieraus für das l-Kation $[M]_C = -542^0$ [202]).

l-Jodid, $[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot Co\,en_2]J_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$. Ziegelrote Nadeln, $[M]_C = -544^0$ [202]).

l-Dithionat, $[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot Co\,en_2]S_2O_6$. Gelbrote Nadeln, $[M]_C = -542^0$ [202]).

Sarkosin-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]X_2$ [202]).

Die Verbindungen entsprechen im Aufbau den Glykokollsalzen.

Das racemische Chlorid wird bei der Einwirkung des Natriumsalzes von Sarkosin auf 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid gebildet. Durch doppelte Umsetzung werden die übrigen Racemsalze dargestellt[202]).

i-Chlorid, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]Cl_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$. Erdbeerenrote Blätter, die an der Luft schnell verwittern.

i-Jodid, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]J_2 \cdot 1\ H_2O$. Rote Nadeln.

i-Dithionat, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]S_2O_6 \cdot 1\ H_2O$. Rote Prismen.

Mit Hilfe des d-Bromcamphersulfonates, dessen d-Komponente weniger löslich ist, sind die Salze in optisch-aktive Antipoden gespalten worden. Die molaren Drehungen der aktiven Komplexsalze betragen:

d-Jodid, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]J_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $[M]_D = +1485^0$.

l-Jodid, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]J_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $[M]_D = -1505^0$, $[M]_C = -534^0$.

d-Dithionat, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]S_2O_6 \cdot 1\ H_2O$, $[M]_D = +1530^0$, $[M]_C = +570^0$.

l-Dithionat, $[(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co\,en_2]S_2O_6 \cdot 1\ H_2O$, $[M]_D = -1555^0$, $[M]_C = -570^0$.

Die angeführten Werte beziehen sich auf ein racemisches Sarkosin. Versuche Komplexe darzustellen, die sowohl eine Kobaltaktivität, wie eine Sarkosinaktivität besitzen, haben kein entscheidendes Resultat ergeben[202]).

Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[CH(CO \cdot CH_3)_2Co\,en_2]X_2$ [149, 169]).

Diese Reihe gehört den inneren Komplexverbindungen an. Der Acetylacetonatorest ist teils als Acidogruppe in der Enolform durch eine Hauptvalenz, teils durch eine Sauerstoffnebenvalenz an zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms gebunden, eine Auffassung, die durch die Spaltbarkeit der inneren Komplexverbindungen des Berylliums gestützt wird. Das Bromid der Reihe wird dargestellt, indem eine Lösung von Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid mit Acetylaceton auf dem Wasserbade erwärmt und nach Eindunsten mit Kaliumbromid gefällt wird. Aus dem Bromid werden die weniger löslichen Salze durch Fällen, die leichtlöslichen (Chlorid, Sulfat und Nitrat) durch Umsetzung mit Silbersalzen dargestellt[149, 169]).

Die Salze sind rot (granatrot), in Wasser, Aceton, Alkohol blutrot löslich. Wegen der molekularen Asymmetrie treten sie (wie die Triäthylendiaminsalze) in optisch aktiven Formen auf. Eine unmittelbare Spaltung ist noch nicht gelungen, vielmehr haben Werner, Schwyzer, Karrer[169]) die aktiven Salze aus aktiven Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salzen hergestellt.

Am besten geht man dabei von dem racemischen 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-bromid aus, spaltet dieses mit Ammonium-d-α-bromcampher-π-sulfonat

Literatur S. 831.

in die optisch aktiven Komponenten und führt deren alkalische Lösungen mit Acetylaceton in aktive Acetylacetonato-diäthylendiammin-bromide über.

Die aktiven Salze sind löslicher als die Racemverbindungen; sie zeigen anomale Rotationsdispersion.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf racemische und aktive Salze, nur die Spalte „Drehung" allein auf die letzten.

	Krystall-wasser	Farbe und Aussehen	Löslichkeit in Wasser	Drehung $[\alpha]_D$	Drehung $[M]_D$
Chlorid	2*)	Dunkelrote Krystalle	Leichtlöslich	+ 543° — 550°	+ 2107° — 2134°
Perchlorat	0	Rubinrote Säulen	Wenig löslich	± 543°	± 2107°
Bromid	1	Granatrote Krystalle	Leichtlöslich	± 460°	± 2102°
Jodid	1	Granatrote Prismen	Löslich	± 400°	± 2204°
Rhodanid	**)	Rote Krystalle	Sehr löslich	± 533°	± 2107°
Sulfat	2	Lange, rote Nadeln	Leichtlöslich		
Nitrat	0	Granatrote Krystalle	Löslich	± 550°	± 2217°

*) Aktive Formen: 1 H_2O. **) Aktive Formen: 2 H_2O.

Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[CH(CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_2H_5)Co\,en_2]X_2$ [169]).

Wie die vorstehenden Acetylacetonato-diäthylendiamin-salze sind auch diese innere Komplexsalze. Der Propionylacetonatorest besetzt 2 Koordinationsstellen und spielt gleichzeitig die Rolle einer einwertigen Acidogruppe. Man stellt die Salze dar, indem man das cis-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid mit Kaliumhydroxyd in cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-bromid überführt und dann mit dem Keton vorsichtig erwärmt. Man erhält so die racemischen Salze. Um zu den wegen der Molekülasymmetrie zu erwartenden, optisch aktiven Formen zu gelangen, geht man von den aktiven Formen des Ausgangsmaterials aus und verfährt in derselben Weise. Die Salze sind granatrot und im allgemeinen in Wasser gut löslich. Die folgenden Angaben gelten für racemische und aktive Salze, nur die Drehung für die letzten allein.

	Krystall-wasser	Farbe und Aussehen	Löslichkeit in Wasser	Drehung $[\alpha]_D$	Drehung $[M]_D$
Chlorid	1	Granatrote Krystalle	Leichtlöslich		
Perchlorat	0	Granatrote Krystalle	Löslich	+ 504° — 496°	+ 2476° — 2436°
Bromid	1	Granatrote Krystalle	Löslich		
Jodid	1	Granatrot	Löslich	+ 465° — 434°	+ 2623° — 2448°
Sulfat	0	Lange, rote Nadeln			
Persulfat	0	Orangerote Nadeln	Zieml. schwerlösl.	+ 477° — 492°	+ 2311° — 2383°
Nitrat	1*)	Granatrote Krystalle	Löslich	+ 596° — 591°	+ 2481° — 2460°
Rhodanid	0	Kleine, granatr. Kryst.			

*) Aktive Formen: 0 H_2O.

Am Jodid ist die anomale Rotationsdispersion mit einem Maximum der spez. Drehung bei etwa 5550 ÅE gemessen worden:

$\lambda =$	6440	6275	5893	5750	5600	5540	5475	5425	5370	5320
d-Jodid, $[\alpha]^0 =$	+ 115	276	402	518	630	650	600	554	440	360
l-Jodid, $[\alpha]^0 =$	— 135	268	390	535	645	672	628	584	480	388

Literatur S. 831.

Päonolo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[C_9H_9O_3 \cdot Co\,en_2]X_2$[224]).

Der Päonolrest, $H_3C \cdot O-C_6H_3(-O-)(-CO \cdot CH_3)$, nimmt im Komplex 2 Koordinationsstellen in Anspruch und wirkt dabei als 1-wertige, negative Gruppe.

Bromid, $[C_9H_9O_3 \cdot Co\,en_2]Br_2 \cdot H_2O$, wird aus Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-bromid beim Kochen mit Päonol und Aussalzen mit Kaliumbromid erhalten. Rotbraune, in warmem Wasser lösliche Nadeln, die über das Tartrat in optisch aktive Formen gespalten sind. Drehung der links-Form $[\alpha]^{19°}_{rot} = -175{,}7°$.

Außer dem Bromid sind Chlorat ($0\,H_2O$), Perchlorat ($0\,H_2O$), Jodid ($1\,H_2O$) und Dithionat ($0\,H_2O$) als hellrote bis braunrote Krystalle beschrieben worden[224]).

α-Benziloxim-diäthylendiamin-kobalti-salze, $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix}\!>\!Co\!<\!\begin{matrix} N(=O)=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ O=C \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right]X_2$[320, 275]),

werden aus Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salzen durch Einwirkung von α-Benziloxim dargestellt. Folgende Salze sind beschrieben worden:

Perchlorat ($1\,H_2O$), Mikrokrystalle, wenig löslich.
Bromid ($3\,H_2O$), orangerote Krystalle, löslich.
Jodid ($1{,}25\,H_2O$), orangegelbe Krystalle, löslich.
Rhodanid ($0\,H_2O$), orange Blätter, löslich.
Bichromat ($0\,H_2O$), orangefarbige Nadeln, wenig löslich.

Benzhydroxamato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[C_6H_5 \cdot C\!<\!\begin{matrix}(NO)\\(OH)\end{matrix}\!>\!Co\,en_2]X_2$[149]).

Perchlorat, $[C_7H_6NO_2 \cdot Co\,en_2](ClO_4)_2$. Lösung von Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalti-nitrat wird auf dem Wasserbade mit Benzhydroxamsäure erwärmt und nachher mit Natriumperchlorat oder freier Perchlorsäure gefällt. Violette, glänzende, wasserlösliche Krystalle.

Bromid, $[C_7H_6NO_2 \cdot Co\,en_2]Br_2$. Fast schwarze, metallglänzende Krystalle, in Wasser leichtlöslich[149]); starke Lichtabsorption im Ultraviolett und bei 510 mμ[119]).

Rhodanid, $[C_7H_6NO_2 \cdot Co\,en_2](SCN)_2$. Schwarze Oktaeder.

Sulfat, $[C_7H_6NO_2 \cdot Co\,en_2]SO_4 \cdot 3\,H_2O$. Rosafarbige, wasserlösliche Nadeln.

Dithionat, $[C_7H_6NO_2 \cdot Co\,en_2]S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$. Rote Nadeln, in warmem Wasser löslich.

Eine Trennung in optisch aktive Formen ist nicht versucht worden.

Acido-bis-pentammin-kobalti-salze $[Y^{II}\{Co(NH_3)_5\}_2]X_4$.

Verbindungen dieser Art, in denen Y^{II} das Anion einer zweibasischen organischen Säure ist, sind in großer Zahl von Duff[186]) dargestellt worden. Die Säuren H_2Y sind folgende:

Adipinsäure	Glutarsäure	Mesoweinsäure
Äpfelsäure	Itaconsäure	Methionsäure
Citraconsäure	Maleïnsäure	Phthalsäure
	Malonsäure	

Zur Darstellung läßt man die Säure H_2Y auf Carbonato-pentamminnitrat oder das Natriumsalz Na_2Y auf Roseonitrat einwirken.

Literatur S. 831.

Die hellroten, mäßig oder wenig lösl. Salze sind teils reine Nitrate ($X_4 = (NO_3)_4$), oder auch es sind zwei NO_3 gegen Y ausgetauscht. Das Leitvermögen beider Salztypen ist gemessen worden. Die Leitfähigkeit der reinen Nitrate steigt bei 25° schon beim Aufbewahren in gewöhnlichen Glasgefäßen, viel schneller aber im Widerstandsgefäß mit Platinelektroden. Die Salze mit gemischten Anionen sind viel beständiger.

Citrato-tri-pentammin-kobalti-citrat $[(C_6H_5O_7)(Co(NH_3)_5)_3](C_6H_7O_7)_6$

ist von Duff[186]) beschrieben; die Leitfähigkeit wurde gemessen. Vgl. auch [336]).

Acidogruppen der 3. Gruppe des periodischen Systems.

Metaborato-pentammin-kobalti-salze, $[BO_2Co(NH_3)_5]X_2$.

Das Chlorid dieser Reihe (wasserfrei) ist von Duval[336, 251]) aus Borsäure und $[HO \cdot Co(NH_3)_5](OH)_2$ (s. S. 695) hergestellt worden; violettrote Krystalle.

Salze der Kationen $[X^{2-}CoA_5]^{1+}$.

Es wurde bereits früher (S. 676) darauf hingewiesen, daß 2- und mehrwertige Säurereste verschiedene Arten von Acido-pentamminen bilden können, nämlich

$$\text{I } [X''\{Co(NH_3)_5\}_2]^{\cdots\cdot} \text{ und II } [X''Co(NH_3)_5]^{\cdot}.$$

Die Verbindungen I zeigen die normale Zusammensetzung der Acidopentammine und sind bei diesen eingereiht. Die Verbindungen II scheinen zunächst anormal zusammengesetzt zu sein, indem der zweiwertige Säurerest (der seine normalen Ionenreaktionen nicht zeigt), nur eine Koordinationsstelle einnimmt, dabei aber — ebenso wie bei den Diacidotetramminen — die Ladung des Komplexes um 2 Einheiten vermindert. Der Widerspruch löst sich, wenn man folgendermaßen formuliert:

$$[(NH_3)_5Co\,X'']^{\cdot}\leftarrow\!\lrcorner \quad \text{z. B.} \quad [(NH_3)_5Co{-}O{\cdot}CO]^{\cdot}\leftarrow \overset{\cdot}{O}\!\lrcorner$$

Dann ist von den beiden Hydroxylresten der Säure nur der eine im Komplex gebunden, kann also nur eine Koordinationsstelle einnehmen, während der zweite Hydroxylrest ionogen gebunden ist, trotzdem aber seine normalen Ionenreaktionen verloren hat. Diese auch von den Klassikern der Kobaltiammine*) vertretene Auffassung scheint verschiedentlich in Vergessenheit geraten zu sein, so daß man die Acidopentammine mit zweiwertigen Säureresten als Besonderheit behandelte, was sie tatsächlich nicht sind. Die auch hier durchgeführte Abtrennung der „einwertigen Pentamminkationen" erfolgt lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit.

Acidogruppen der 6. Gruppe des periodischen Systems.

Sulfito-pentammin-kobalti-salze, $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Eine oxydierte, ammoniakalische Lösung von Kobalt(2)-chlorid wird mit Natriumbisulfit versetzt [19, 43, 44]) oder man leitet bei 0° Schwefeldioxyd in die Lösung ein[192]). Man erhält so das Sulfit der Reihe.

Die Salze sind braun und wasserlöslich. Für ihre Konstitution entscheidend ist ihr Verhalten gegen Salzsäure, die damit Chloro-pentammin-chlorid gibt, während eine Tetramminverbindung Dichloro-tetrammin-chlorid geben würde.

---

*) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 5. Aufl. 1923. S. 52.

Literatur S. 831.

Chlorid, $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$, aus Sulfit und HCl. Luftbeständige, braune, in Wasser leichtlösliche Krystalle, deren Lösung aber unter Umwandlung allmählich rot wird. Die Umwandlung wird von Salzsäure beschleunigt[19, 44]); geht durch konz. HCl in die Hydrosulfitoverbindung über, s. S. 697.

Bromid, $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Br$. Braune, wasserlösliche Krystalle[44]).

Nitrat, $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]NO_3$, braune Krystalle[44]). Die photochemische Zersetzung ist von Schwarz und Tede[227]) untersucht worden. Im unfiltrierten Licht der Quarzlampe zersetzt sich das Salz in 0,001-molarer Lösung während 60 Minuten zu einem Betrag von 27% in monomolekularer Reaktion. Im Dunkeln ist die Lösung beständig.

Sulfit $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2SO_3 \cdot 2\,H_2O$[44, 423]) oder $3\,H_2O$[19, 43]); Darstellung s. oben; dunkelbraune Prismen[192, 423]); gibt mit Na_2SO_3 Doppelsalze[19, 44]).

Thiosulfat $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2S_2O_3$ entsteht als Nebenprodukt bei Herstellung von Thiosulfato-pentamminsalzen; gelbe oder gelbbraune Krystalle (Rây[225])).

Sulfito-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[SO_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X$[43]).

Bei der Einwirkung von ammoniakalischem Natriumsulfit auf Carbonato-tetrammin-kobalti-chlorid wird ein Ammonium-Sulfito-aquo-tetrammin-kobalti-sulfit erhalten (Hofmann, Reinsch[43])):

$$[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]Cl + 2\,Na_2SO_3 + NH_3 + 2\,H_2O \rightarrow [SO_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]SO_3NH_4 + Na_2CO_3 + NaCl + NaOH.$$

Aus diesem oder aus $[(SO_3)Co(NH_3)_5]SO_3[(SO_3)Co(H_2O)(NH_3)_4]$ (s. unten) erhält man mit NH_4CNS ein Rhodanid, das die übrigen Salze liefert. Die sämtlichen Verbindungen gemeinsame Sulfitogruppe ist analytisch nicht nachweisbar. Auch ein Wassermolekül ist fest gebunden.

Rhodanid, $[(SO_3)Co(H_2O)(NH_3)_4]SCN \cdot H_2O$. Bräunlichgelbe, bronzeglänzende tetragonale Blätter, die ohne Farbenänderung 1 H_2O abgeben, den Rest aber unter Rotfärbung und Zerstörung des Komplexes.

Cyanid, $[(SO_3)Co(H_2O)(NH_3)_4]CN \cdot H_2O$. Rotgelbe, prismatische Krystalle, die mit konz. HCl in Cyano-aquo-tetrammin-kobalti-chlorid übergehen.

Hydroxyd, $[(SO_3)Co(H_2O)(NH_3)_4]OH \cdot 2\,H_2O$, ist das seltene Beispiel eines Kobalti-ammin-hydroxydes, das in fester, analysenreiner Form dargestellt worden ist. Es wird bei der Umsetzung von feuchtem Silberoxyd mit dem Rhodanid der Reihe erhalten und stellt einen krystallinischen, rotgelben Körper dar.

Außerdem sind Doppelverbindungen mit Ammonium- und mit Natriumsulfit (s. oben) dargestellt worden; ferner ist die von Hofmann, Reinsch[43]) als $(Co_2(NH_3)_9H_2O)(SO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$ formulierte Verbindung (gelbbraune, doppelbrechende Nadeln) als $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5] \cdot SO_3 \cdot [SO_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4] \cdot 2\,H_2O$ zu betrachten[423]); sie entsteht aus oxydierter ammoniakalischer Co-acetatlösung bei Einleiten von SO_2, so daß die Lösung alkalisch bleibt.

Sulfato-pentammin-kobalti-salze, $[SO_4 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieser Salzreihe ist das Chloro-pentammin-kobalti-chlorid, das, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, das Bisulfat der Reihe gibt:

$$[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow [SO_4 \cdot Co(NH_3)_5]SO_4H + 3\,HCl$$[15]).

Die übrigen Salze werden durch doppelte Umsetzung gewonnen. Die komplexgebundene Natur der Sulfatogruppe folgt aus der Tatsache, daß sie von $Ba^{\cdot\cdot}$ nicht gefällt wird.

Literatur S. 831.

Die Salze mit ungefärbten Anionen sind rot. Die Lösungen geben, im allgemeinen erst nach einigem Stehen, rote Niederschläge mit folgenden Reagentien: Kaliumjodid, -ferrocyanid, -bichromat, Chlorogoldsäure, Natriumquecksilberchlorid[15]). Besonders charakteristisch sind die Fällungen mit Chloroplatinsäure und mit Natriumdithionat[45]). Verdünnte HCl, HBr, HNO_3, Ammoniumoxalat, Natrium-pyrophosphat und -orthophosphat, Fluorokieselsäure fällen nicht[15]).

Chlorid (0 H_2O), rosafarb. Krystallpulver. Lösl. bei 20°: 0,2881 Mol/l[200]).

Chlorat, nicht analysiert; Lösl. bei 20°: 0,0661 Mol/l[200]).

Perchlorat, nicht analysiert; Lösl. bei 20°: 0,0364 Mol/l[200]).

Bromid (0 H_2O), rechtwinklige violettrote Tafeln[15]); Lösl. bei 20°: 0,05 Mol/l[200]).

Für das elektr. Leitvermögen der Lösung bei 25° fanden Werner, Miolati[37]):

l/Mol	=	32	64	128	256	512	1024	
$\mu(Ohm^{-1})$	=	84,3	97,6	102,7	108,0	113,2	121,4	(umgerechnet).

Der starke Anstieg mit der Verdünnung deutet auf Hydratation.

Jodid (0 H_2O), kleine rote Prismen; Lösl. bei 20°: 0,0371 Mol/l[200]).

Sulfat $[SO_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2SO_4 \cdot H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Sulfats durch Alkohol gefällt, violettrote Nadeln[15]); Lösl. bei 20°: 0,1732 Mol/l[200]); elektr. Leitvermögen bei 25° nach[37]):

l/Mol	=	64	128	256	512	1024	2048	
$\mu(Ohm^{-1})$	=	118,7	140,9	162,3	179,9	195,3	210,6	(umgerechnet).

Die auch hierin zum Ausdruck kommende Hydratation führt zu einem Gleichgewicht; bei 70° sind in einer 0,009 m-Lösung 43,3% Roseosalz enthalten[104]). Im ultravioletten Licht wird das Salz schnell völlig zersetzt[227]).

Saures Sulfat $[SO_4 \cdot Co(NH_3)_5](SO_4H) \cdot 2\,H_2O$, Darstellung s. oben; rechtwinkelige Tafeln[15]), rhombisch bipyramidal mit a:b:c = 0,7517:1:0,5364; D 18° = 1,828[66]); Gefrierpunkt und Leitvermögen der Lösung sind von Petersen[24]) angegeben.

Selenat (2 H_2O), rosa rhombische Tafeln, ziemlich löslich[164]).

Chromat, nicht analysiert, hellkakaofarben; Lösl. bei 20°: 0,005 Mol/l[200]).

Bichromat (0 H_2O); Lösl. bei 20°: 0,00267 Mol/l[200]).

Nitrat (0 H_2O), aus Bisulfat und NH_4NO_3, violettrot[15]); Lösl. bei 20°: 0,0273 Mol/l[200]). Elektr. Leitvermögen der Lösung nach[37]):

l/Mol	=	64	128	256	512	1024	
$\mu(Ohm^{-1})$	=	83,5	90,4	95,4	100,6	108,0	(umgerechnet); vgl. auch Duff[186]).

Bei (elektrometrischer) Titration mit $Ba(OH)_2$ tritt Austausch der SO_4-gruppe gegen OH ein[154]).

Pikrat (2 H_2O), goldbraune, feine Krystalle; Lösl. bei 20°: 0,00169 Mol/l[200]). Außerdem sind noch Chloroplateat (2 H_2O)[15]) und Bromoirideat[197]) dargestellt.

Sulfato-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[SO_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X$[200]).

Das Sulfat der Reihe wird durch Behandeln von Carbonato-tetrammin-kobalti-nitrat mit konz. Schwefelsäure und nachheriges Ausfällen mit Alkohol dargestellt. Folgende Salze sind von Ephraim, Flügel[200]) beschrieben worden:

Literatur S. 831.

	Krystall-wasser	Farbe und Aussehen	Löslichkeit in Wasser, 20°
Chlorid*)	0	Violett-rosa	0,2726 Mol/l
Perchlorat	0	Hellrosa	0,1508 ,,
Bromid	0	Rotviolette Nadeln	0,0677 ,,
Sulfat	4	Kirschfarb. Nadeln	0,1254 ,,
Nitrat	0	Rotviolette Prismen	0,0712 ,,
Pikrat	0	Haarfeine Nadeln	0,0093 ,,

*) Lösung gibt mit $Ba^{\cdot\cdot}$ keine Fällung.

Meyer, Gröhler[342]) haben vom Sulfat das Anhydrid und ein Alkoholat erhalten, sowie ein Selenat (4 H_2O) in rotvioletten Nadeln dargestellt. Zum Sulfat vgl. auch Benrath[238]). Für das Nitrat fand King[467]) folgende Werte des Leitvermögens bei 0°:

l/Mol =	32	64	128	256	512
μ Ohm^{-1} =	56,8	63,1	70,4	78	89,2

Sulfato-diaquo-triammin-kobalti-salze, $[SO_4 \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]X$.

Als einziges Glied dieser Reihe ist das Sulfat, $[SO_4 \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$, beim Erwärmen von Dichloro-aquo-triammin-kobalti-chlorid mit Silbersulfat und Eindampfen der Lösung erhalten worden. Das rotviolette Salz ist in Wasser unlöslich, in konz. Säuren löslich[41]).

Thiosulfato-pentammin-kobalti-salze, $[S_2O_3 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Chloro- und Bromo-pentammin-kobalti-thiosulfat gehen nach längerer Zeit bei 35°—40° ohne Gewichtsänderung in die ionisationsisomeren Thiosulfato-pentammin-kobalti-halogenide über; diese haben 2 kennzeichnende Absorptionsmaxima im Ultravioletten; ihr elektr. Leitvermögen ist nur etwa halb so groß wie das des Ausgangsmaterials[280]). — Unmittelbar lassen sich die Thiosulfatoverbindungen herstellen, wenn man ammoniakalische, stark thiosulfathaltige Kobaltosalzlösungen in der Kälte mit Luft oxydiert. Die Salze sind dunkelrot; ihre Lösungen werden durch $Fe(CN)_6''''$ rot, durch $Fe(CN)_6'''$ und $PtCl_6''$ braun gefällt[225]).

Chlorid $[S_2O_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$, aus NH_4Cl-haltiger $Co^{\cdot\cdot}$-lösung; s. auch oben; ziemlich löslich[225, 280]).

Bromid (0 H_2O) und Jodid (0 H_2O) sind aus Chlorid erhalten[225]).

Thiosulfat $[S_2O_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2(S_2O_3) \cdot H_2O$, Darstellung s. oben; wenig löslich[225]).

Dithionat (0 H_2O), aus Nitrat + S_2O_6''; wenig löslich[225]).

Chromat (0 H_2O), rote seidige Krystalle, sehr wenig löslich[225]).

Nitrat (0 H_2O), aus NH_4NO_3-haltiger $Co^{\cdot\cdot}$-lösung, wenig löslich[225]).

Thiosulfato-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X$.

Beim Behandeln mit Natriumthiosulfat von trans-Dichloro-tetrammin-kobalti-chlorid oder trans-Chloro-aquo-tetrammin-kobalti-chlorid bei Temperaturen unter 0° entsteht das Thiosulfat dieser Reihe. Dargestellt, aber nicht beschrieben, ist außerdem eine Anzahl anderer Salze, die sämtlich grün sind und ein charakteristisches Absorptionsspektrum (zwei Maxima im Ultraviolett) besitzen.

Thiosulfat, $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]_2S_2O_3$. In Wasser leichtlöslich[280]).

Literatur S. 831.

Thiosulfato-aquo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]X$[472].

Die aus $[CO_3 \cdot Coen_2]Br + BaS_2O_3$ entstehende Verbindung $[S_2O_3 \cdot Co \cdot en_2]Br \cdot 3\,H_2O$ (S. 741) soll nach Rây, Sarkar[472]) das Bromid dieser Reihe sein, das auch aus $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Br$ + en zu erhalten ist.

Bromid $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]Br \cdot 2\,H_2O$, Darst. s. vorstehend, dunkelbraune Platten.

Jodid ($0\,H_2O$), aus Bromid + KJ, braun.

Rhodanid ($1\,H_2O$) aus Bromid + KCNS.

Sulfat $[S_2O_3 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]_2SO_4$ aus Bromid + Na_2SO_4; braune Platten.

Nitrat ($0\,H_2O$), aus Bromid + KNO_3, dunkelbraune Platten.

Dithionato-pentammin-kobalti-salze, $[S_2O_6 \cdot Co(NH_3)_5]X$[336].

Ein Dithionat, $[S_2O_6 \cdot Co(NH_3)_5]_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$, ist dargestellt worden aus saurer Roseochloratlösung + $Na_2S_2O_6$ durch Alkoholfällung; lachsfarbige, lösliche Nadeln; die Lösung gibt mit $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ einen unlösl. Niederschlag von $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]S_2O_6$, während $[S_2O_6 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$ in Lösung bleibt; beim Eindunsten krystallisiert es mit $3\,H_2O$ aus[336]).

Selenito-pentammin-kobalti-salze, $[SeO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X$[246].

Chlorid, $[SeO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$, wird dargestellt durch Oxydation im Luftstrom einer Lösung von Kobalt(2)-hydroxyd und Selendioxyd in ammoniakalischer Salmiaklösung. Tetragonale, rote, sehr lösliche Krystalle. Die Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung entspricht der eines binären Elektrolyten, der in 0,23-molarer Lösung zu 80%, in 0,1-molarer Lösung zu 90% dissociiert ist. In der Kälte mit $Ba^{\cdot\cdot}$ keine Fällung[246]).

Selenit, $[SeO_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2SeO_3 \cdot 3\,H_2O$. Tiefrote, zerfließliche Substanz[246]).

Selenato-pentammin-kobalti-salze, $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5]X$[164].

Durch Erhitzen von $[Cl \cdot Co(NH_3)_5]Cl_2$ mit überschüssiger Selensäure erhält man zuerst saures Selenat dieser Reihe, aus dem die anderen Salze zu gewinnen sind.

Bromid $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5]Br$, aus saurem Selenat + HBr; bläulich-hellrot. $Ba^{\cdot\cdot}$ gibt in der Kälte keine Fällung[164]).

Sulfat $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2SO_4 \cdot H_2O$, aus Bromid + Ag_2SO_4; hellrote Tafeln[164]).

Selenat $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2SeO_4 \cdot H_2O$, aus der Lösung des sauren Selenates durch Alkoholfällung; hellrot[164]).

Saures Selenat $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5](SeO_4H) \cdot 2\,H_2O$, Darst. s. oben; rotviolette Krystalle, dem entsprechenden Sulfatosalz sehr ähnlich[164]).

Nitrat $[SeO_4 \cdot Co(NH_3)_5]NO_3$, aus saurem Selenat + NH_4NO_3; hellrot, wenig löslich[164]).

Selenato-aquo-tetrammin-kobalti-salze, $[SeO_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X$[342].

Das Selenat dieser Reihe wird erhalten, wenn Nitro-chloro-tetrammin-kobalti-chlorid mit halbkonzentrierter Selensäure behandelt wird. Es ist von dunkelkirschroter oder violetter Farbe, in Wasser leichtlöslich. Das Chlorid, Sulfat und Biselenat sind ebenfalls anhydrische, violette, leichtlösliche Salze[342]).

Literatur S. 831.

Chromato-pentammin-kobalti-salze, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_5]X$ [151]).

Die Salze dieser Reihe werden dargestellt, indem neutrale Lösungen der Aquo-pentammin-kobalti-salze mit Kaliumchromat auf 60—70° erwärmt werden. In frisch bereiteten Lösungen wird die Chromatogruppe nicht von $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt, ist also komplexgebunden. In warmer Lösung aber tritt Fällung ein; Säuren zersetzen (Briggs [151])).

Chlorid, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$. Braunrote Krystalle [151]); mit 1 H_2O bei [336]) beschrieben.

Chromat, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2CrO_4$, mit 2 [206]) oder 3 H_2O [151]). Braunrotes, krystallinisches Pulver, in Wasser wenig löslich.

Nitrat, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_5]NO_3$. Braunrote Krystalle, in kaltem Wasser ziemlich löslich [151]). Das Leitvermögen ist von Duff [186]) bestimmt worden.

Bichromato-pentammin-kobalti-salze, $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Chlorid, $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$, aus Roseohydroxyd und Cr_2O_7'' [251]).

Chromat, $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_5]_2CrO_4 \cdot 1{,}5\ H_2O$, wird aus Carbonato-pentammin-kobalti-salz bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in wäßriger Lösung erhalten. Es bildet einen braunroten, krystallinischen Niederschlag, der beim Erhitzen explodiert und in Wasser wenig löslich ist. Bei einem Überschuß an Chromsäure wird Aquo-pentammin-bichromat gebildet [206]); vgl. auch [151]).

Bichromat $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_5]_2Cr_2O_7$ aus Roseochloratlösung + $K_2Cr_2O_7$; wenig lösl. [336]).

Molybdato-pentammin-kobalti-salze, $[MoO_4 \cdot Co(NH_3)_5]X$ [276]).

Molybdat, $[MoO_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2MoO_4$, wird durch Oxydation im Luftstrom einer ammoniakalischen Lösung von Kobalt(2)-chlorid bei Gegenwart von Natriummolybdat und Ammoniumchlorid dargestellt. In Wasser unlösliches Salz, das mit konzentrierter Salzsäure Chloro-pentamminchlorid gibt [276]).

Acidogruppen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Orthophosphato-pentammin-kobalti-salze.

Eine Verbindung, $[PO_4 \cdot Co(NH_3)_5] \cdot 2\ H_2O$, ist von Duff [186]), später von Duval [251]) dargestellt worden. Ziegelrote Nadeln, die auch bei 100° kein Wasser abgeben und in warmem Wasser wenig löslich sind. Die Formel ist nach Duff so aufzufassen, daß von den 3 Hydroxylsauerstoffen des PO_4-restes, der eine innerhalb, die beiden anderen außerhalb des Komplexes gebunden sind. Klement [353]) spricht dies Salz als Roseophosphat an.

Eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung, $[HPO_4 \cdot Co(NH_3)_5]H_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$, bildet rotbraune, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, die beim Behandeln von Carbonato-pentammin-kobalti-nitrat (S. 722) mit Phosphorsäure bei 40° erhalten werden [186]).

Hierher dürfte auch ein von Duval [336]) beschriebenes Pyrophosphat $[(NH_3)_5\overline{Co]P_2}O_7Na$ (rotviolett, lösl.) zu zählen sein.

Acidogruppen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Carbonato-pentammin-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Das Nitrat dieser Reihe entsteht, wenn eine Lösung von 100 g $Co(NO_3)_2 \cdot aq$ + 150 g Ammoniumcarbonat in 200 cm³ Wasser + 250 cm³ NH_3 (20%) durch

Literatur S. 831.

Luft in der Kälte oxydiert wird (beim Eindampfen entstehen Carbonato-tetrammine[63, 256]), sowie aus Bicarbonato-pentamminen (S. 711) durch Ammoniak[91]). Andere Salze erhält man durch doppelte Umsetzung, doch erschwert die große Löslichkeit die Gewinnung analysenreiner Stoffe[63, 244, 256]). Vgl. auch[336]).

Die Carbonatogruppe ist zwar analytisch verdeckt, doch ziemlich lose gebunden, denn schon verdünnte Säuren machen alles Kohlendioxyd frei. Fast alle Salze enthalten 1 H_2O in fester Bindung[91]).

Die Salze sind dunkelrot. Die Lösungen geben nur wenige charakteristische Niederschläge, so mit $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, $PtCl_6''$, S_2O_6''. Salzsäure und Natriumchlorid fällen nicht[63]).

Chlorid $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_5]Cl \cdot H_2O$, rosarot[244, 256, 336]).

Bromid (1 H_2O), dunkelrote, quadratische Krystalle, sehr löslich[63, 244, 256]).

Jodid (1 H_2O), rote Tafeln, sehr löslich[63]).

Sulfat $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2(SO_4) \cdot 4\ H_2O$[244, 256]).

Selenat (0 H_2O), Darst. wie oben aus $CoSeO_4 + (NH_4)_2CO_3$; violettrot, sehr löslich[203]).

Nitrat (1 H_2O), Darst. s. oben; rote Nadeln[63, 91, 244, 256, 336]). Die Lösung ist im Dunkeln und auch im ultravioletten Licht sehr beständig[227]). Das Leitvermögen ist von Duff[186]) bestimmt worden; es bleibt an sich konstant, steigt aber in Berührung mit Platinelektroden schnell an.

Oxalat, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_5]_2C_2O_4 \cdot 3\ H_2O$, rosafarbig und in Wasser leichtlöslich[244, 256]).

Oxalato-pentammin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]X$.

Von älteren Beobachtungen[2, 8]) ausgehend, hat Jörgensen[33]) diese Verbindungen dargestellt und aufgeklärt; sie werden durch Eindampfen von Aquo-pentammin-salzen mit Oxalsäure gewonnen:

$$[Co \cdot H_2O(NH_3)_5]Cl_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow [C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]Cl + 2\ HCl + H_2O$$

oder auch aus dem sauren Oxalato-pentammin-oxalat, das man beim Erwärmen von Roseo-oxalat mit Oxalsäure erhält, durch Umsetzung mit anderen Anionen.

Die Salze sind hochrot, die meisten in Wasser ziemlich reichlich löslich; sie scheiden sich deshalb aus wäßriger Lösung erst nach Zusatz von Alkohol ab. Die gewöhnlichen Fällungsreaktionen versagen aus demselben Grunde[33]); als charakteristisches Reagenz wird Hexachloro-platinsäure empfohlen[45]). Mit Salzsäure erwärmt, werden die Salze in Chloro-pentammin-chlorid umgewandelt. Bemerkenswert ist die Neigung zur Bildung saurer Salze.

Das *Leitvermögen* des Sulfates ist von Matsuno[351]), dasjenige des Nitrates von Duff[186]) bestimmt worden. Die Leitfähigkeit ist normal und bleibt konstant, wenn die Lösung nicht mit den Elektroden in Berührung bleibt.

Das *Absorptionsspektrum* ist von Matsuno[351]) aufgenommen worden; es zeigt ein Absorptionsmaximum bei 500 $m\mu$.

Der Komplex ist von Matsuno[351]) über das d-Tartrat in optische Antipoden gespalten worden; dieses bei der gewöhnlichen Auffassung der Salze schwer verständliche Verhalten, wird durch die Hypothese erklärt, daß die Verbindung als Chloro-oxalato-pentammin-kobalt (Koordinationszahl 8) aufzufassen sei.

Chlorid, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]Cl$. Spezifische Drehung der Antipoden $[\alpha] = \pm 16^0$[351]).

Chlorid, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]Cl \cdot HCl$. Gelbrote Krystallmasse[33, 351]).

Bromid, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]Br \cdot 1,5\ H_2O$, wird beim Neutralisieren des sauren Bromides mit NH_3 und Zusatz von Alkohol erhalten. Rosarote Nädelchen, in Wasser leicht löslich[33]).

Bromid, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]Br \cdot HBr$. Scharlachroter Niederschlag (Prismen), ziemlich leicht löslich[33]).

Jodid, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]J \cdot 1,5\ H_2O$, aus dem sauren Jodid durch Neutralisation. Zinnoberrote Mikroprismen[33]).

Jodid, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]J \cdot HJ$, aus dem sauren Oxalat mit HJ. Gelbrote Nadeln oder Oktaeder, in Wasser schwer löslich[33]).

Sulfat, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2SO_4 \cdot 3\ H_2O$, wird durch Neutralisieren des sauren Sulfates mit Ammoniak als rosaroter, in Wasser schwer löslicher Niederschlag (Nadeln) gewonnen[33]). Für das Leitvermögen der Lösung fand Matsuno[351]) bei 25°:

l/Mol =	100	200	400	800	1600
μ (Ohm^{-1}) =	77,7	86,8	91,2	107,9	111,5

Das Salz ist in Lösung lichtempfindlich und zerfällt im ultravioletten Licht der Quarzlampe monomolekular unter Abscheidung von $Co(OH)_3$[227]).

Sulfat, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]SO_4H \cdot H_2O$. Darst. s. oben. Ziegelrote Blätter, deren Löslichkeit in Wasser etwa 1% beträgt; der Oxalatorest wird in der Kälte durch $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht gefällt[33, 351]).

Selenat, normal und sauer, sind den Sulfaten in jeder Hinsicht, auch in bezug auf Wassergehalt ähnlich[203]).

Nitrat, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot 2\ H_2O$, ist erst spät durch Umsetzen von Aquopentammin-oxalat mit Bariumnitrat als ziegelrotes, in Wasser wenig lösliches Salz erhalten worden[186]). Elektr. Leitvermögen s. oben.

Nitrat, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot HNO_3$. Rosaroter Niederschlag (Nadeln[33])).

Oxalat, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2C_2O_4$. Man neutralisiert das saure Oxalat mit Ammoniak. Hochroter, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag (Oktaeder[33])).

Oxalat, saures, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_5]_2C_2O_4 \cdot 4\ H_2C_2O_4$, dient als Ausgangsmaterial der übrigen Salze und wird beim Erwärmen von Roseochlorid mit Oxalsäure erhalten. Hochrote, wasserlösliche Tafeln[33, 351]). Beim Umkrystallisieren aus Wasser entstehen saure Oxalate mit geringerem Gehalt an $H_2C_2O_4$[33]); vgl. auch Duval[336]).

Oxalato-diaquo-triammin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]X$[41]).

Das Nitrat dieser Reihe ist von Werner[41]) beschrieben, später aber als $[C_2O_4 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_3](NO_3)$ erkannt worden[134]); vgl. S. 779.

Acido-pentammin-komplexsalze, $[Y''Co(NH_3)_5]X$,

wo Y'' das 2-wertige Anion folgender Säuren ist: Maleïnsäure, Mesoweinsäure, Malonsäure, Sulfoessigsäure, Phthalsäure, sind von Duff[186]) dargestellt worden. Das Leitvermögen der wäßrigen Lösungen wurde bestimmt. Vgl. auch[336]).

Literatur S. 831.

Salze der einwertigen Kationen $[X_2^{1-}CoA_4]^{1+}$.

Acidogruppen der 7. Gruppe des periodischen Systems.

Difluoro-tetrammin-kobalti-salze, $[F_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Chlorid $[F_2 \cdot Co(NH_3)_4]Cl$, wird durch Einwirkung von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure auf Carbonato-tetrammin-chlorid gewonnen und bildet dunkelrote Rhomben, in Wasser leichtlöslich. Wenn während der Darstellung keine Umlagerung stattfindet, nehmen die Fluoratome die 1,2-Stellung ein, wie auch durch die Farbe bestätigt wird[74]).

Difluoro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[F_2 \cdot Co \cdot en_2]X$.

Diese Reihe, die sowohl in cis- wie in trans-Form bekannt ist, wird aus dem Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-hydroxyd durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Zuerst wird die trans-Reihe gebildet; beim Einengen mit Wasser tritt eine teilweise Umlagerung in cis-Form ein[319]).

Die Salze der cis-Reihe sind rot, die isomeren Salze grün. Das *Absorptionsspektrum* der cis-Salze hat Absorptionsmaxima bei 355 und 505 mμ, während für die trans-Salze 3 Maxima bei 355, 460 und 582 mμ gefunden wurden. Von der cis-Reihe sind dargestellt Jodid und Nitrat, von der trans-Reihe Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Perchlorat, Dithionat, Nitrat, die sämtlich anhydrisch sind[319]).

Dichloro-tetrammin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Die grünen Salze dieser Reihe, Praseo-kobaltsalze genannt, sind von Gibbs und Genth[3]) entdeckt, von Rose[311]) und Vortmann[4, 11]) gelegentlich und von Werner und Klein[39]), gleichzeitig von Jörgensen[40]) eingehend untersucht worden. Die isomeren, violetten Violeokobaltsalze sind 10 Jahre später von Werner[321]) zuerst dargestellt worden; vgl. die entsprechenden Äthylendiaminverbindungen S. 726.

In wäßriger Lösung sind die Salze beider Reihen sehr unbeständig, indem die komplexgebundenen Chloratome stufenweise durch Wassermolekeln ersetzt werden und als Ionen in der Lösung auftreten, ein Umstand, welcher der Konstitutionsbestimmung der Salze anfangs Schwierigkeiten bereitet hat. In frisch bereiteter Lösung und bei tiefer Temperatur sind aber zwei Chloratome analytisch verdeckt, und auch das Leitvermögen der Lösungen zeigt Anfangswerte, die nur mit der Annahme eines 1-wertigen Kations vereinbar sind[37, 164]).

Die Violeosalze werden bei der Einwirkung von Salzsäure auf unzweifelhafte cis-Verbindungen gebildet, und zwar unter Bedingungen, die eine Umlagerung, wenn nicht verhindern, so doch verzögern, d. h. bei tiefer Temperatur. Die Violeosalze sind also wahrscheinlich cis-Verbindungen, die Praseosalze trans-Verbindungen. Bestätigt wird diese Auffassung durch die Analogie mit den violetten und grünen Dichloro-diäthylendiamin-salzen; von diesen sind nur die ersten in optisch aktive Komponenten spaltbar und besitzen somit die die cis-Verbindungen kennzeichnende Asymmetrie.

Cis-Reihe, 1,2 - $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$. (Chlorovioleosalze[321])).

Man läßt bei möglichst tiefer Temperatur konzentrierte Salzsäure auf Carbonato-tetrammin-kobalti-chlorid, Oktammin-diol-dikobalti-chlorid[321, 106]) oder cis-Dinitro-tetramminchlorid einwirken[322]). Das sehr unbeständige Chlorid wird

in das schwerlösliche Dithionat verwandelt, das als Ausgangsprodukt bei der Darstellung der Salze dient.

1,2-[$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]-salze sind blau oder blauviolett, ihre Lösung ist intensiv violettblau[321]) und zeigt ein Absorptionsmaximum zwischen 530 und 540 mμ[126]). Violeosalze werden durch HCl in Praseosalze übergeführt; ihre Lösungen sind noch unbeständiger als die der letzten[321]).

Chlorid, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]Cl·0,5 H_2O. Darstellung s. oben. Wird rein aus dem Dithionat durch Umsetzen mit Ammoniumchlorid gewonnen. Wasserlösliche Prismen oder Nadeln, die bei 60° das Hydratwasser verlieren[321]).

Bromid, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]Br, aus dem Dithionat mit KBr; Krystallaggregate, weniger löslich als Chlorid[321]).

Jodid, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]J. Darstellung analog. Graublaue Nadeln, weniger löslich als Bromid[321]).

Sulfat, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]_2SO_4 \cdot$0,5 H_2O. Derbe Krystalle, in Wasser schwerlöslich[321]).

Dithionat, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$. Blättchen und Nadeln, ist sehr schwerlöslich[321]). Das Röntgenabsorptionsspektrum weist 2 Kanten auf bei 4390,2 und 4382,8 XE[229,469]) vgl. Einleitung S. 638.

Nitrat, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]NO_3, sechseckige Blättchen, wasserlöslich[321]).

Chloroirideat, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]_2[Cl_6Ir]$. Seidenglänzender, gelber Niederschlag[173]).

Trans-Reihe, 1,6-[$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]X. (Chloropraseosalze[39])).

Nach Werner und Klein[39]) stellt man das Bisulfat durch Auflösen von Carbonato-tetrammin-kobalti-chlorid in konzentrierter Schwefelsäure und Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Lösung dar. Nach Jörgensen[40]) geht man besser von [$Cl \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Cl_2$ oder $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]_2(SO_4)_3$ aus. Aus dem Bisulfat werden die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung gewonnen.

Die Praseosalze sind grün gefärbt; wie alle Verbindungen mit komplex gebundenem Chlor zeigt das Röntgenabsorptionsspektrum 2 Absorptionskanten (λ = 4382,8 und 4392 X-E), die von Stelling[229]) [469]) und Aoyama, Kimura, Nishina[236]) (vgl. oben) gemessen wurden. Die grünen Lösungen zeigen Absorptionsmaxima bei etwa 640 und 470 mμ[126]), die wegen der schnellen Umwandlung jedoch unsicher sein dürften[291]). Fest oder gelöst sind die trans-Salze beständiger als die cis-Verbindungen.

Die Lösungen der Praseosalze geben mit den gewöhnlichen Säuren und übrigen Anionen, die in der Komplexchemie als Reagentien verwendet werden, grüne Niederschläge[39]).

In wäßriger Lösung sind die Salze unbeständig und gehen unter Wasseraufnahme zuerst in Chloro-aquo-tetrammin–, dann in Diaquo-tetrammin-salze über[323]). Beim Bisulfat bleibt die Hydratisierung auf der ersten Stufe stehen[39]), wie sich aus der zeitlichen Änderung des Leitvermögens ergibt.

Fluorid, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]F. Sehr leichtlöslich[39]).

Chlorid, [$Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4$]Cl·H_2O. Darstellung s. oben. Glänzend grüne Krystalle[39, 40]).

Dichte des Hydrates: D 25° = 1,844; Mol.-Vol. = 136,5[213]). Dichte des Anhydrides: D 25° = 1,799, Mol.-Vol. = 129,8[213]); D $^{25}/_4$ = 1,860, Mol.-Vol. = 125,5[212]).

Literatur S. 831.

Absorptionskante des Röntgenabsorptionsspektrums s. oben.

Die *magnet. Suscept.* beträgt $\chi = -0{,}224 \cdot 10^{-6}$ [152]), $-0{,}022 \cdot 10^{-6}$ [112]).

Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,0141 Mol/l [163]).

Absorptionsspektrum der Lösung s. oben.

Die Zahlen über *Gefrierpunkte* und *Leitvermögen* [24]) sind ohne Bedeutung.

Chlorat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]ClO_3$. *Löslichkeit* bei 0°: 0,0180 Mol/l [163]).

Bromid, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]Br$, wird aus dem sauren Sulfat mit konz. HBr gefällt und bildet grüne, rhombische(?) Krystalle [39]). D 25° = 2,143, Mol.-Vol. = 129,7 [213]). *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,00632 Mol/l [163]). Die *molare Leitfähigkeit* beträgt [37]) bei 25° und v = 512: μ = 116,6, nach 40 Min. 332,1 (Hg-Einheiten) entsprechend einer Bildung von Diaquo-tetrammin-bromid mit 4 Ionen.

Jodid, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]J$. Zeisiggrünes, leichtlösliches Salz, auch in festem Zustande unbeständig [39]). D 25° = 2,342, Mol.-Vol. = 138,7 [213]).

Jodat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]JO_3$. *Löslichkeit* bei 0°: 0,00441 Mol/l [163]).

Rhodanid, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]SCN$. Grüne, schwerlösliche Nadeln [39]); *Löslichkeit* bei 0°: 0,00289 Mol/l [163]).

Bisulfat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]SO_4H$. Darst. s. oben. Dunkelgrüne Nadeln, in Wasser ziemlich leicht löslich [39, 40]). Die Steigerung der Leitfähigkeit mit der Zeit ist hier bedeutend kleiner als beim Bromid [37]). Mit den Nitraten von Ag und Bi entstehen Doppelsalze, indem H durch Metalle ersetzt wird [39]).

Dithionat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$, glänzende Krystalle [40]). Die Röntgenabsorption ist von Stelling [229, 469]) bestimmt worden (s. oben).

Biselenat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]SeO_4H$. Grüne feine Nadeln; Leitfähigkeit steigt rasch [164]).

Nitrit, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]NO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$, wenig lösl. Krystallpulver [39]); Leitvermögen s. [37]).

Nitrat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3$, wird aus dem Sulfat mit konz. HNO_3 gefällt. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}1675 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324]). Röntgenabsorption s. oben. *Löslichkeit* bei 0°: 0,00383 Mol/l [163]). Die *Leitfähigkeit* ist von Werner und Miolati [37]) bestimmt worden.

Pikrat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]C_6H_2N_3O_7$. *Löslichkeit* bei 0°: 0,00021 Mol/l [163]).

Ferricyanid, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]_3(FeCy_6)$. *Löslichkeit* bei 0°: 0,000121 Mol/l [163]).

Dioxalato-diammin-kobaltiat, $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4][(C_2O_4)_2 \cdot Co(NH_3)_2]$. Löslichkeit bei 0°: 0,000171 Mol/l [163]).

Außerdem sind dargestellt Bichromat, Chloroplateat, Chloroplatoat, Chloroauriat, Cyanochromiat, Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und mit Silbersulfat [39]).

Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co\,en_2]X$.

Die Salze dieser Reihe kommen in cis- und trans-Form vor. Durch Oxydation einer mit Äthylendiamin versetzten Lösung von Kobalt(2)-chlorid im Luftstrom und darauffolgendes Übersättigen mit Salzsäure erhält man [18]) ein saures Chlorid der trans-Reihe, das früher als Ausgangsmaterial sämtlicher Verbindungen, auch derjenigen der cis-Reihe, diente [20]). Für die Darstellung der cis-Verbindungen sind später [106]) besondere Verfahren angegeben worden.

Die Verbindungen entsprechen vollkommen den Praseo- und Violeotetramminsalzen; nur sind sie weit beständiger und daher auch früher untersucht worden. Die cis-Salze sind violett, die trans-Salze grün.

Literatur S. 831.

Die *Konfiguration* der violetten 1,2-Salze folgt aus ihrer Bildung aus verschiedenen, sicher zur cis-Reihe gehörigen Amminen (s. S. 728) sowie besonders aus ihrer Spaltbarkeit in optische Antipoden; hiernach und wegen ihrer Beziehungen zu anderen 1,6-Verbindungen sind die grünen Isomeren als trans-Salze anzusehen[106, 110]).

Das *K-Röntgenabsorptionsspektrum* zeigt 2 Absorptionskanten[303]), die beim cis-Komplex um etwa 1 XE nach dem kürzerwelligen Gebiete verschoben sind.

Wellenlängen der Kanten in X-E[469])

	cis-Form		trans-Form	
Chlorid	4390,6	4383,9	4391,9	4383,9
Nitrat	90,6	82,9	91,5	83,2
Dithionat	90.6	82,9	91,5	83,2

Die *Absorptionsspektra* der beiden Reihen [230, 119, 153, 317]), die wegen der Veränderlichkeit der Salze mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, zeigen folgende Absorptionsmaxima, von denen das ultraviolette nur schwach ist:

trans-Reihe	620,0	460,0	~ 300,0 mμ
cis-Reihe	530,0	390,0	~ 300,0

Die Messungen der Absorptionskoeff. ε im Sichtbaren von Uspensky, Tschibisoff[230]) sind in Fig. 187 wiedergegeben.

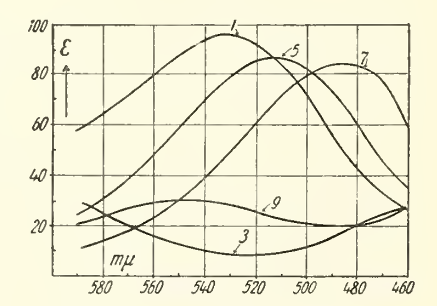


Fig. 187. Absorptionskoeff. 0,01 n-Lsgg. bei 0°
1 = 1,2-$[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot}$
3 = 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot}$
6 = 1.2-$[Cl \cdot Co(H_2O)en_2]^{\cdot\cdot}$
7 = 1,2-$[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdot\cdot\cdot}$
9 = 1,6-$[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdot\cdot\cdot}$

Für das *Leitvermögen* der Lösungen erhielten Werner, Herty[54]) bei 0° folgende Werte, die sich zeitlich nur ganz langsam ändern:

cis-Chlorid: l/Mol = 124, μ(Ohm^{-1}) = 52,8 cis-Nitrat: l/Mol = 124,7, μ (Ohm^{-1}) = 54,6
trans- ,, ,, = 125 ,, ,, = 54,7 trans- ,, ,, = 123,7, ,, ,, = 55,3

Bei 25° dagegen ändert sich das Leitvermögen (infolge Hydratation s. unten) recht beträchtlich.

Umwandlungen: Die Komplexe sind einer gegenseitigen Umwandlung fähig; trans-Salze werden beim mehrmaligen Eindampfen ihrer Lösungen violett[18, 20]), doch ist die Reaktion unvollständig[230]) und wird leicht bei Zusatz von Salzsäure rückgängig[230, 238]). Neben dieser Umwandlung tritt in wäßriger Lösung eine Hydratisierung ein, wie die Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° zeigen. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen cis-, trans-Chlorid und $[Cl \cdot Co \cdot H_2O\ en_2]Cl_2$ aus[230]).

Die Geschwindigkeit der Hydratation, die sich in zwei Stufen jeweils monomolekular vollzieht:

trans-Dichloro → trans-Chloro-aquo → cis-Diaquo
grün violett rot

ist von Matsuno gemessen worden[352]); er findet bei 25° für die erste Stufe $k_1(\log^{10}) = 0{,}011$, für die zweite Stufe $k_2(\log^{10}) = 0{,}0031$.

Cis-Reihe, 1,2-$[Cl_2Co\,en_2]X$ (Äthylendiaminvioleosalze[20, 106].)

Darstellung[106]: 1. Die Lösung des trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorides wird mehrmals eingedampft.

2. Einwirkung von Salzsäure auf Carbonato-diäthylendiamin-chlorid.

3. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Tetraäthylendiamin-dioldikobalti-chlorid:

$$[en_2Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co\,en_2]Cl_4 + 2\,HCl \rightarrow 2\,(1,2\text{-}[Cl_2\cdot Co\,en_2]Cl) + 2\,H_2O.$$

4. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Sulfito-diäthylendiaminsalze.

Konfigurationsbestimmung s. oben.

Eigenschaften. Die Salze sind violett und in Wasser weit weniger löslich als die trans-Salze. Absorptionsspektrum s. oben. Die Lösungen geben violette Niederschläge mit verd. HNO_3, festem KBr und KJ, $PtCl_6''$, $PtCl_4''$, $HgCl_4''$, S_2O_6''. HCl, HBr, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CrO_4, H_2SiF_6 fällen dagegen nicht[20].

Mit Ammoniak erwärmt, werden die cis-Salze in 1,6-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-salze umgewandelt[109].

Racemische Salze.

Chlorid 1,2-$[Cl_2Co\,en_2]Cl\cdot H_2O$, Darst. s. oben; besonders geeignet ist Umsetzung von $[CO_3Co(NH_3)_4]Cl$ mit HCl in abs. Alkohol; dunkelviolette Krystalle[106, 110, 20]. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}327 \times 10^{-6}$ [152], korr. nach [324]. Löslichkeit bei gewöhnlicher Temp.: 3,8 g Salz/100 g Lsg.[20]. Gefrierpunkte der Lösung bei[24]; Lichtabsorption s. oben; elektr. Leitvermögen s. oben.

Bromid (2 H_2O), rotviolette Nadeln; Löslichkeit bei Raumtemp. 0,87 g/100 g Lsg.[106].

Jodid (0 H_2O), violette Krystalle; Löslichkeit bei Raumtemp.: 0,22 g/100 g Lsg.[106]. Doppelsalz mit AgJ bei [459].

Sulfat $[Cl_2Co\,en_2]_2SO_4\cdot 2\,H_2O$, rotviolette Nadeln[106]; Lichtabsorption s. oben.

Dithionat (0 H_2O), violette, trikline(?) Prismen, fast unlöslich[20].

Nitrat (0 H_2O), violette schiefe Prismen[20]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}275 \times 10^{-6}$ [152], korr. nach [324]; weniger lösl. als Chlorid[20]; 0,5 g/100 g Lsg. bei Raumtemp.[106]; elektr. Leitvermögen s. oben.

Beschrieben sind ferner Selenocyanid[295], Salze der Chloroplatin- und Chloroiridiumsäuren[20, 196], sowie Salze mit Metallrhodanidkomplexen[457]. Salze organischer Säuren haben Price, Brazier[138] hergestellt; sie erhielten Oxalat, Adipinat und saures Succinat.

Optisch aktive Salze (Werner[110]).

Wenn frische 1,2-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$-lösung mit d-bromcamphersulfosaurem Ammonium versetzt wird, krystallisiert l-$[Cl_2Co\,en_2]$-d-bromcamphersulfonat und umgekehrt wird durch Ammonium-l-bromcamphersulfonat das entsprechende d-$[Cl_2Co\,en_2]$-l-bromcamphersulfonat gebildet. Aus diesen aktiven Salzen lassen sich akt. Chlorid und Bromid durch HCl und HBr erhalten. Die aktiven Lösungen racemisieren sich schnell. Folgende spez. Drehungen [α] (Wellenlänge unbekannt) sind angegeben:

		Chlorid (1 H_2O)	Bromid (0 H_2O)	Sulfat (0 H_2O)	Dithionat (1 H_2O)	Nitrat (0 H_2O)
[α]	d-Form	+ 184°	+ 168°	+ 180°	+ 160°	+ 164°
	l-Form	— 200°	— 176°	— 182°	— 164°	— 164°

Literatur S. 831.

Bei diesen Salzen ist eine Änderung des Drehungssinnes bei einfachen Umsetzungen (Waldensche Umlagerung) von Bailar jr, Auten[470]) festgestellt worden, die durch das folgende Schema ihren Ausdruck findet:

$$l\text{-}[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{K_2CO_3} d\text{-}[CO_3Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{H_2C_2O_4} d\text{-}[C_2O_4Co\,en_2]^{\cdot}$$

$$d\text{-}[CO_3Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{HCl} l\text{-}[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot}$$

$$l\text{-}[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{Ag_2C_2O_4 \text{ oder } K_2C_2O_4} d\text{-}[C_2O_4Co\,en_2]^{\cdot}$$

$$l\text{-}[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{Ag_2CO_3} l\text{-}[CO_3Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{H_2C_2O_4} l\text{-}[C_2O_4Co\,en_2]^{\cdot}$$

$$l\text{-}[CO_3Co\,en_2]^{\cdot} \xrightarrow{HCl} d\text{-}[Cl_2Co\,en_2]^{\cdot}$$

Trans-Reihe, 1,6 - $[Cl_2Co\,en_2]X$ (Äthylendiaminpraeosalze[18, 106])).

Über die Darstellung ist oben berichtet worden. Die Salze sind grün (Absorptionsspektrum s. oben), in Wasser ziemlich leicht löslich. Folgende Lösungen geben sofort oder nach einigem Stehen grüne Niederschläge: HCl, HBr (konz.), HNO_3, KJ, H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $HAuCl_4$, $HgCl_2$, $Na_2S_2O_6$, $K_2Cr_2O_7$. H_2SO_4, H_2SiF_6 und $K_4Fe(CN)_6$ fällen nicht[18]). Durch Eindampfen neutraler trans-Chloridlösung entsteht cis-Chlorid[20, 230]).

Bei der Einwirkung von Ammoniak werden die trans-Salze in trans-Chloroammin-salze umgewandelt[109, 106]).

Chlorid, 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$, aus saurem Chlorid durch Erwärmen auf 105° oder Alkohol; hellgrünes Krystallpulver[18, 106]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}53 \cdot 10^{-6}$ [209]); Röntgenabsorption s. oben. 25 g Salz lösen sich in 100 g Wasser[18]). Die Gefrierpunkte der Lösung lassen auf Spaltung in 2 Ionen schließen[54]). Lichtabsorption und Leitvermögen sowie Hydratation s. Einleitung S. 727.

Saures Chlorid 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$; allgemeine Darst. s. oben; genaue Vorschriften bei[56, 118]); grasgrüne rhomboidale Tafeln[18]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}41 \cdot 10^{-6}$ [209]); weniger löslich als neutrales Chlorid[18]); geht in dieses bei 105° über.

Bromid ($0\,H_2O$), aus Chlorid + HBr, gelblichgrün, löslich[20]).

Jodid ($0\,H_2O$), aus Chlorid + KJ, grün; Löslichkeit: 0,25 g/100 g H_2O[106]). — Perjodid bei[460]) beschrieben.

Rhodanid ($0\,H_2O$), aus Chlorid + KCNS, smaragdgrüne Krystalle[48]).

Azid ($0\,H_2O$), aus Chlorid + NaN_3, hellgrün[455]).

Saures Sulfat ($0\,H_2O$), grüne Krystalle, weniger lösl. als Chlorid[106]). Vom neutralen Sulfat ist nur eine Verbindung $[AgCl \cdot Cl \cdot Co\,en_2]_2(SO_4)(NO_3)_2$ bekannt[106]).

Dithionat ($0\,H_2O$), grüne Nadeln, besser lösl. als die cis-Verbindung[20]).

Nitrit ($0\,H_2O$), grüne Krystalle[106]).

Nitrat ($0\,H_2O$), aus Chlorid und HNO_3; smaragdgrüne Tafeln[18]); Lösl. bei 7°: 0,35 g/100 g H_2O[106]); Lichtabsorption und Leitvermögen s. oben S. 727.

Außerdem sind bekannt Halogenodoppelsalze[294]), Salze der Chloroplatin- und Chloro-iridiumsäuren[20, 196]), Salze von Metallrhodanidkomplexen[457]).

Salze organischer Säuren.

Mit einer großen Zahl von organischen Säuren bildet der 1,6-Komplex saure Salze, die 2 verschiedenen Typen angehören, nämlich:

Literatur S. 831.

1. dem Typus 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]XH \cdot H_2X$,
2. dem Typus 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]XH$,

wo H_2X eine 2-basische Säure bedeutet[137, 138]. Folgende Säuren bilden Salze vom Typus 1: Oxal-, Malon-, Chlormalon-, Brommalon-, Glutar-, Acetondicarbon-, Thiodiessig-, Sulfonyldiessig-, Thiodilaktyl-, Maleïnsäure. Säuren, welche Salze der zweiten Klasse bilden, sind: Oxal-, Methylmalon-, Äthylmalon-, Dimethylmalon-, Diäthylmalon-, Dichlormalon-, Dibrommalon-, Bernstein-, Dibrombernstein-, Wein-, Mesowein-, Adipin-, Dithiodiessig-, Dithiodimilch-, Fumar-, Citracon-, Mesacon-, Itaconsäure. Das verschiedene Verhalten der Säuren kann mit ihrer Stärke oder der Löslichkeit des gebildeten Salzes nicht in Zusammenhang gebracht werden. Vgl. auch das Sulfoacetat[471].

Die Salze sind grün (smaragdgrün); in Wasserlösung sind sie beständiger als z. B. das Chlorid derselben Reihe.

Dichloro-äthylendiamin-diammin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]X$[106].

Diese Reihe ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Oktaederformel 3 Stereoisomere voraussehen läßt:

NH_3, Cl, NH_3, Cl — Co — en	Cl, NH_3, Cl, NH_3 — Co — en	NH_3, Cl, Cl, NH_3 — Co — en
trans-Dichloro	trans-Diammin	cis-Diammin
	cis-Dichloro	

Es ist aber die Trennung der beiden cis-Verbindungen noch nicht gelungen [64, 106].

Von Trinitro-triammin-kobalt ausgehend, stellt man zuerst das Chlorid der trans-Reihe nach folgendem Schema dar:

$$[(NO_2)_3Co(NH_3)_3] \xrightarrow{+\,en} [(NO_2)_3Co \cdot en \cdot NH_3] \xrightarrow{+\,H_2O\,+\,3\,HCl}$$
$$[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O\,en \cdot NH_3]Cl \xrightarrow{+\,NH_3} 1{,}6\text{-}[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]Cl.$$

Dies trans-Chlorid wird über Carbonato-äthylendiamin-diammin-chlorid in cis-Chlorid umgewandelt:

$$1{,}6\text{-}[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{+K_2CO_3} [CO_3 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{\text{konz. HCl}}$$
$$1{,}2\text{-}[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]Cl.$$

Trans-Reihe, 1,6-$[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]X$[106].

Die Salze sind grün bis dunkelgrün, die wäßrigen Lösungen nehmen langsam eine rote Farbe an. Über die Eigenschaften der Salze ist wenig mehr als die Farbe bekannt. Dargestellt sind Chlorid, Bromid, Jodid, Bisulfat, Dithionat, Nitrat und Rhodanid, die mit Ausnahme des Chlorides ($^1/_2 H_2O$) und des Bisulfates ($1\,H_2O$) wasserfrei krystallisieren. Das Jodid wird im Licht zersetzt.

Cis-Reihe, 1,2-$[Cl_2 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]X$[106].

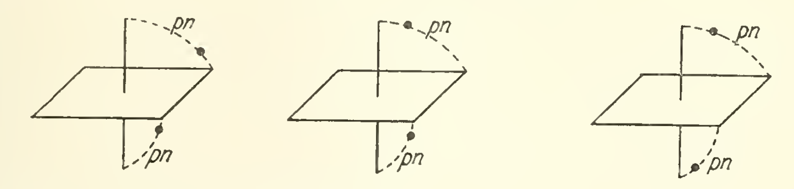
Die Salze sind blauviolett, aber weiter nicht untersucht worden. Dargestellt sind Bromid und Dithionat.

Literatur S. 831.

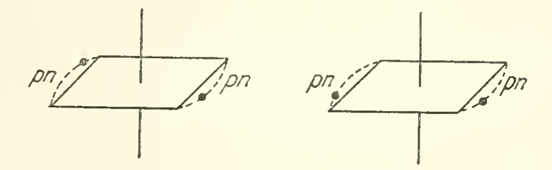
Dichloro-dipropylendiamin-kobalti-salze, $[Cl_2Co\,pn_2]X$ [52, 90]).

$(pn = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3)$

In dieser Reihe sind zahlreiche Isomeriefälle grundsätzlich möglich. 1. Die Chloratome können entweder cis- oder trans-Stellung einnehmen. 2. Durch den unsymmetrischen Bau der Propylendiaminmolekel sind 5 Bindungsmöglichkeiten desselben bedingt, nämlich bei cis-Stellung der Chloratome (wenn die Schwerpunkte der beiden pn durch Punkte bezeichnet werden):



Bei trans-Stellung der Chloratome:



3. Propylendiamin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt deshalb auch in zwei optisch aktiven Formen auf, wodurch für cis- und trans-Form die Kombinationen d-d-pn, l-l-pn, d-l-pn möglich werden.

4. Endlich liegt bei den in bezug auf Kobalt unsymmetrischen cis-Formen des Komplexes die Möglichkeit einer Spaltung in kobaltaktive Formen vor.

Von dieser fast unübersehbaren Mannigfaltigkeit von Isomeren sind nur eine cis-Form und eine trans-Form des inakt. pn dargestellt worden. Über die Konfiguration des Komplexes im übrigen ist nichts bekannt.

Die ***Darstellung*** erfolgt nach der allgemeinen Methode der Luftoxydation von Kobaltosalzen. Eine Lösung von Kobalt(2)-chlorid in Propylendiaminmonohydrat wird im Luftstrom oxydiert, und die Lösung nachher mit konz. Salzsäure übersättigt und erwärmt. Es wird ein saures Chlorid der trans-Reihe gebildet, das seinerseits Ausgangsmaterial für Salze beider Reihen ist [52, 90]). Gegenüber den sonst ähnlichen analogen en-Verbindungen (S. 726) bestehen Unterschiede in der Löslichkeit und Beständigkeit.

Eigenschaften. Die Salze der trans-Reihe sind grün und in Wasser mit grüner Farbe leicht löslich; die Salze der cis-Reihe sind violett und weniger löslich. Die Isomeren sind äußerst labil und wandeln sich umkehrbar ineinander um. Die trans-Salze werden in fester Form beim Aufbewahren oder Erwärmen violett. Auch die wäßrigen Lösungen werden schnell violett; die Farbenänderung wird aber durch Zusatz von kleinsten Salzsäuremengen rückgängig.

Cis-Reihe, 1,2-$[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]X$ [90]).

C h l o r i d, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]Cl$. Das saure 1,6-Chlorid wird mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung eingedampft und der Trockenrückstand bei 105° zur Ge-

---

Literatur S. 831.

wichtskonstanz erhitzt. Violettes, krystallinisches Pulver. Die violette Lösung gibt mit den meisten Fällungsmitteln entweder Niederschläge von trans- oder einem Gemenge von trans- und cis-Salz oder auch, durch Hydrolyse, Rotfärbung. Nur Ammoniumnitrat und Natriumdithionat fällen reine cis-Salze aus.

Dithionat, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]_2S_2O_6$. Violettes Salz, in Wasser schwerer löslich als die trans-Verbindung.

Trans-Reihe, 1,6-$[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]X$[90]).

Chlorid, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]Cl$, wird erhalten, wenn das saure Chlorid in Alkohol von 95% aufgelöst und mit wasserfreiem Äther ausgefällt wird. Es bildet grüne, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die grüne Lösung gibt mit den meisten gebräuchlichen Fällungsmitteln grüne Niederschläge der entsprechenden 1,6-Salze. Eine Ausnahme bildet nur Salpetersäure, die momentan rotes Diaquo-dipropylendiamin-salz gibt[90]). Oxalsäure führt in Oxalato-dipropylendiamin-chlorid über, Malonsäure in das saure Chlorid[262]).

Chlorid, saures, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]Cl \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$. Grünes Salz, dessen Darstellung oben angegeben ist.

Bromid, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]Br \cdot 1\,H_2O$. Mattgrünes, in Wasser sehr leichtlösliches Pulver.

Rhodanid, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]SCN$. Mattgrünes Salz, das sich beim längeren Liegen in eine rote Verbindung verändert.

Sulfat, saures, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]SO_4H \cdot 2H_2O$, wird aus dem Chlorid mit Schwefelsäure erhalten. Kleine grüne Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich. Mit Silbernitrat entsteht ein Doppelsalz $2\,[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]SO_4Ag + AgNO_3$, malachitgrüne Schuppen, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Nitrat, $[Cl_2 \cdot Co \cdot pn_2]NO_3 \cdot 1\,H_2O$. Mattgrün, krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich.

Außerdem sind beschrieben Jodid, Dithionat, Permanganat, Chloro-auriat, -platoat, -plateat, -mercuroat, Ferricyanid, sämtlich wasserfrei[90]).

Dichloro-di(2,4-diaminopentan)-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot ptn_2]X$.

$(ptn = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3)$.

Die Base kommt in α- und β-Form vor; vgl. S. 660.

1,6-Chlorid, $[Cl_2Co \cdot \alpha\text{-}ptn_2]Cl$, aus der Dinitroverbindung (S. 756) durch HCl; blaßgrüne Nadeln; Lösung erst grün, dann violett[287]).

1,6-Chlorid, $[Cl_2Co \cdot \beta\text{-}ptn_2]Cl$, aus Co^{II}-salz und β-ptn durch Luftoxydation; blaß grasgrün, wenig löslich[287]).

Dichloro-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot tn_2]X$[76, 106]).

$(tn = NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2)$

Beim Erhitzen von 1,6-Dinitro-di(trimethylendiamin)-kobalti-salzen (S. 756) mit konzentrierter Salzsäure werden die Nitrogruppen durch Chlor unter Bildung obiger Reihe ersetzt. Die Salze sind grün, besitzen also trans-Konfiguration; in Wasser sind sie mit grüner Farbe löslich. Die Lösung wird aber bald violett, entweder durch Hydrolyse:

$$[Cl_2 \cdot Co \cdot tn_2]Cl + H_2O \rightleftarrows [Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot tn_2]Cl_2,$$

oder durch Umlagerung in die cis-Form, oder aus beiden Gründen. Jedenfalls ist die Veränderung umkehrbar; beim Verdunsten der violetten Lösung krystal-

lisiert das ursprüngliche grüne Salz wieder aus. Auch beim Zusatz von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure schlägt die Farbe ins Grüne um; konzentrierte Salpetersäure und Schwefelsäure üben keine Wirkung aus; Basen, wie Ammoniak und Natriumhydroxyd liefern rote Lösungen. KJ, KCNS, $KMnO_4$, $K_4Fe(CN)_6$ geben braune, KBr, $Na_2S_2O_3$, $K_3Fe(CN)_6$ geben grüne Fällungen.

Chlorid, $[Cl_2Co \cdot tn_2]Cl$. Kleine, grüne, prismatische Säulen, in Wasser löslich[76, 106].

Chloroplateat, $[Cl_2 \cdot Co \cdot tn_2]_2PtCl_6$, grüne, sehr wenig lösl. Krystalle[76,106].

Dichloro-di(trans-1,2-diaminocyklopentan)-kobalti-salze,

$$[Cl_2 \cdot Co(cptn)_2]X^{242)}. \quad \left(cptn = \begin{matrix} H_2N-CH-CH_2 \\ | \\ H_2N-CH-CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH_2\right).$$

Trans-cptn ist racemisch sowie in d- und l-Form bekannt. Wenn eine Lösung von $CoCl_2$ + rac. trans-cptn mit H_2O_2 oxydiert wird, so scheidet sich bei Zusatz von HCl grasgrünes saures Chlorid $[Cl_2Cocptn_2]Cl \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ ab, das durch Alkohol in grünlichblaues neutrales Chlorid, D 18° = 1,489, übergeht. Die grüne Lösung dieser trans-Form wird beim Erwärmen auf 100° rötlich violett und enthält dann die cis-Form.

Mit d- und l-Base ließen sich die analogen aktiven Chloride herstellen, deren molekulares Gemisch mit dem Chlorid aus rac. Base identisch ist. Die aktiven cis- und trans-Chloride zeigen stark anomale Rotationsdispersion, die zwischen 425 und 700 mμ gemessen wurde[242].

Dichloro-tetrapyridin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot py_4]X$[78].

Die Salze dieser Verbindungsreihe, die den von Jörgensen schon im Jahre 1883 entdeckten Dichloro-tetrapyridin-rhodium-verbindungen entsprechen, wurden von Werner, Feenstra[78] beschrieben. Bei ihrer Darstellung geht man entweder von Kobalt(2)-chlorid aus, das in pyridinhaltiger Lösung mit Chlor (statt wie sonst mit Luftsauerstoff) oxydiert wird, oder man läßt Pyridin auf Dichloro-diaquo-diammin-chlorid einwirken, wobei die Wasser- und Ammoniakmolekeln durch Pyridin vollständig ersetzt werden[78]. Die Oxydation mit Chlor wird von Price elektrolytisch-anodisch bewirkt[157].

Nur eine der beiden möglichen isomeren Salzreihen ist bis jetzt dargestellt worden. Die Farbe der Salze ist grün, sie sind deshalb sehr wahrscheinlich als trans-Verbindungen anzusehen. Die im Kation stehenden Chloratome sind außerordentlich fest gebunden. Die wäßrigen Lösungen erleiden auch bei stundenlangem Stehen, im Gegensatz zu den Praseo-tetramminsalzen, nicht die geringste Hydratation. Auch von Nitro- oder Isorhodanatogruppen werden die Cl-Atome nicht verdrängt. Dagegen werden die Pyridinmolekeln von Ammoniak leicht ersetzt, wobei auch ein Chloratom mitgeführt und Chloropentammin-salz gebildet wird.

Die Lösungen geben grüne Niederschläge mit: Kaliumferrocyanid, -bichromat, Nitroprussidnatrium, Eisenalaun, Platin(2)-chlorid, dem Erdmannschen Salz. Keine Fällung geben Natriumphosphat, Kobaltnitrat, Kalium-trioxalato-chromiat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Eisen(3)-chlorid.

Chlorid, $[Cl_2Co \cdot py_4]Cl \cdot 6\,H_2O$. Graugrüne, leichtlösliche Blätter[78]. D 20° = 1,399; das blaugrüne Anhydrid hat D 20° = 1,461[141]. Äquivalentleitvermögen bei 18°[140]:

l/Mol	= 64	128	256	∞
Λ (Ohm^{-1})	= 78,40	83,43	87,04	(88)

Literatur S. 831.

Bromid, $[Cl_2Co \cdot py_4]Br$, aus Chlorid und KBr, blaßgrün, wenig lösl. [78]).

Jodid und Rhodanid waren nicht zu erhalten [78]).

Bisulfat, $[Cl_2Co \cdot py_4]SO_4H \cdot 2H_2O$. Grüne Blättchen, in warmem Wasser löslich [78]).

Dithionat, $[Cl_2Co \cdot py_4]_2S_2O_6 \cdot xH_2O$. Grünes, mikrokrystallines Pulver [157]).

Nitrat, $[Cl_2Co \cdot py_4]NO_3 \cdot 1H_2O$. Grüne, wasserlösliche Nädelchen [78]).

Außerdem sind dargestellt Salze der Chloroplatinsäure, Chlorogoldsäure [78]), Tetranitro-diammin-kobalti-säure, Benzylthioschwefelsäure, ferner ein Quecksilberchlorid-doppelsalz [157]).

Dichloro-di(diphenyläthylendiamin)-kobalti-salze, $[Cl_2Co(C_6H_5NHCH_2 \cdot CH_2NHC_6H_5)_2]X$.

Von Gapon [270]) sind cis- und trans-Chlorid dieser Reihe durch Oxydation von Co-Salz in saurer Lösung angeblich dargestellt worden. Dubsky, Langer [297]) konnten nach dem angegebenen Verfahren Verbindungen nicht erhalten, sondern nur Gemische von Diphenyläthylendiamin-chlorhydrat und Kobalt(2)-chlorid, was durchaus begreiflich erscheint.

Dichloro-aquo-triammin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Von Rose [311]) wurde aus oxydierter ammoniakalischer Kobaltlösung ein grünes Chlorid $Co(NH_3)_3H_2O \cdot Cl_3$ mit ausgesprochenem Dichroismus erhalten, das deswegen „Dichrochlorid" genannt wurde. Roses Formel bestätigte sich, die Darstellungsverfahren (s. unten) konnten verbessert werden, aber über die Konstitution des (schnell veränderlichen) Komplexes konnten sich Jörgensen [26, 30]) und Werner [29, 31]) anfangs nicht einigen. Die grüne wässerige Lösung des Salzes wird bald blau, dann violett; parallel hiermit erfolgt auch — selbst bei 0° — eine schnelle Änderung des elektr. Leitvermögens; es zeigt anfänglich die Werte eines binären, zum Schluß die eines quaternären Elektrolyten; hiernach stellten Werner und Mitarb. [29, 31, 54]) die Konstitutionsformel

$$[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Cl$$

auf, die dann auch bei weiteren Untersuchungen der Dichrosalze auf Grund ihrer Analogie mit Praseosalzen von Jörgensen [40]) anerkannt wurde.

Neben der grünen Salzreihe kennt man auch isomere graue Salze; Matsuno [170]) nimmt für jene trans-, für diese cis-Stellung der Chloratome an.

Trans-Reihe, 1,6-$[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Die Salze sind grün und lösen sich in Wasser leicht auf. Die Farbe der Lösungen wird fast momentan indigblau, zuletzt violett [40, 41]).

Chlorid (Dichrochlorid) $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Cl$ wird aus gealterten Lösungen von $[(NO_3)_3Co(NH_3)_3]$ durch HCl [26]) oder besser aus dem $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ mit konz. HCl [40,45]) in graugrünen Nadeln erhalten; läßt man diese unter halbverd. HCl stehen [26]) oder löst man sie in schwach saurem Wasser und erhöht die HCl-konzentration ganz allmählich, so entstehen schwarze sechsseitige Prismen mit Pyramidenenden, die ausgezeichneten Dichroismus (hellrot, dunkelgrün) zeigen [45]). $D\ ^{25}/_4 = 1{,}908$, Mol.-Vol. $= 122{,}9$ [212]). Das Röntgenabsorptionsspektrum weist 2 Absorptionskanten bei 4383,9 und 4392,4 XE auf, die mit denen von 1,6-$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$ übereinstimmen [229]); ähnliche Zahlen bei [469]). Messungen von Lichtabsorption [170]) und Leitvermögen der Lösungen [29, 54]) lassen nur die schnelle Umwandlung (Hydratation) des Komplexes erkennen, wobei zunächst $[Cl \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_3]$ entsteht. Das Salz übt oxydaseartige Wirkungen aus [264]).

Literatur S. 831.

Bisulfat, $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]SO_4H$. Graugrünes, fast schwarzes Pulver, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Mit Silbernitrat wird ein unbeständiges, grasgrünes Salz der Formel $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]SO_4Ag$ gebildet[40, 41]).

Nitrat, $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]NO_3$. Dunkel graugrünes, wasserlösliches Pulver[40, 41]).

Tetranitro-diammin-kobaltiat, $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]$ $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$. Lebhaft grüner unlöslicher Niederschlag[31]).

Cis-Reihe, 1,2-$[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Chlorid, $[Cl_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Cl$, wird durch Verreiben von dem violetten Chloro-trans-diaquo-triammin-kobalti-sulfat mit konzentrierter Salzsäure dargestellt; aschgraues Pulver, das sich mit blauer Farbe löst, die später violett wird[41, 170]). Die Röntgenabsorptionskanten sind 4383,2 und 4391,0 XE[469]).

Dichloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en \cdot NH_3]X$[73]).

Nur eine grüne Reihe mit den Chloratomen in trans-Stellung (Analoga der Dichrosalze) ist bekannt[73]).

Trans-Reihe, 1,6-$[Cl_2 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en \cdot NH_3]X$.

Chlorid, $[Cl_2Co \cdot H_2Oen(NH_3)]Cl$ wird durch Erwärmen von Trinitro-äthylendiamin-ammin-kobalt (s. S. 789) mit konz. HCl dargestellt.

$$[(NO_2)_3Co\,en\,NH_3] + 3\,HCl + H_2O \rightarrow [Cl_2CoH_2O\,en\,NH_3]Cl + 3\,HNO_2.$$

Grünschwarze dichroitische Nadeln, die in Wasser mit grüner Farbe löslich sind. Die Farbe der Lösung wird bald blau, bei weiterer Verdünnung rot; die Lösung enthält dann alles Chlor ionogen gebunden:

$$[Cl_2CoH_2O\,en\,NH_3]Cl + 2\,H_2O \rightarrow [Co(H_2O)_3en\,NH_3]Cl_3.$$

Nitrat, $[Cl_2Co \cdot H_2O\,en(NH_3)]NO_3$. Grüne, metallisch glänzende Flitter, in Wasser leicht löslich.

Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-salze, $[Cl_2 \cdot Co(H_2O)_2(NH_3)_2]X$[41]).

Zur Darstellung dieser Verbindungsreihe[31,41]) trägt man Kalium-tetranitro-diammin-kobaltiat (S. 798) bei sehr guter Kühlung in eine Mischung von konz. Schwefelsäure und konz. HCl ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das Bisulfat der Reihe ab; Chlorid und Nitrat werden daraus durch Fällen mit den konzentrierten Säuren erhalten.

$$K[(NO_2)_4Co(NH_3)_2] + 3\,HCl + H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow [Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]SO_4H + KCl + 4\,HNO_2.$$

Unmittelbar und einfacher erhält man nach Werner, Feenstra[78]) das Chlorid, wenn man das Ammoniumsalz $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]NH_4$ in konz. HCl unter Kühlung mit HCl-Gas behandelt; bestätigt von[180]).

Die Salze sind grün und in Wasser mit grüner Farbe löslich. Die Lösungen werden aber infolge Hydratisierung bald blau, dann violett und rot[31, 41]).

Chlorid, $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl$. Malachitgrünes, sehr lösl. Krystallpulver[41]). Der Farbänderung der Lösung entsprechend steigt das Leitvermögen bei 0° und 25° nach Werner, Miolati[37]) stark an; die Anfangswerte entsprechen einem binären, die Endwerte einem quaternären Elektrolyten.

Literatur S. 831.

Ein Chlorid derselben Zusammensetzung und Farbe wird beim Verreiben von Chloro-triaquo-diammin-kobalti-chlorid mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Dieses Chlorid gibt aber beim Lösen sofort eine blaue Lösung, ist also möglicherweise ein Isomeres[41]).

Bisulfat, $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]SO_4H$. Glänzende, derbe Krystallnadeln von malachitgrüner Farbe[41]).

Biselenat, $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]SeO_4H$. Blaugrüne, wasserlösliche Krystalle[203]).

Nitrat, $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]NO_3$. Dunkelgrünes, krystallinisches Pulver[41]).

Die Oktaederformel läßt für den Dichloro-diaquo-diammin-kobaltikomplex 5 isomere Formen voraussehen, deren Konfigurationen in folgender Aufstellung klargelegt werden:

	1	2	3	4	5
Chloratome	trans	trans	cis	cis	cis
NH_3-molekeln	trans	cis	trans	cis	cis
H_2O-molekeln	trans	cis	cis	trans	cis

Die Auswahl aus diesen Konfigurationsmöglichkeiten traf Matsuno[170]), indem er von der Formulierung des Erdmannschen Salzes mit cis-Stellung der NH_3-Gruppen (nach Shibata[317]) s. S. 798) ausging. Auf Grund von Vergleichen der Farben und Absorptionsspektren ähnlicher Verbindungen kommt er durch verwickelte Schlüsse zu dem Ergebnis, daß im $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]X$ die Chloratome Diagonalstellung einnehmen, was der grünen Farbe entspricht, während die 2 H_2O sowie die 2 NH_3 zu einander in Kantenstellung stehen (vgl. [180])).

Dibromo-tetrammin-kobalti-salze, $[Br_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$[71]).

Das Bromid dieser Reihe wird bei der Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf Carbonato-tetrammin-kobalti-bromid (s. S. 772) erhalten. Hierbei sollte cis-Salz entstehen; jedoch tritt Umlagerung ein, und es wird das grüne trans-Dibromo-tetrammin-bromid gebildet. Verbindungen der cis-Reihe sind bis jetzt nicht dargestellt worden[71]).

Trans-Reihe, 1,6-$[Br_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Die Salze sind lebhaft grün und in Wasser im allgemeinen gut löslich[71]). Die grünen Lösungen sind im Dunkeln ziemlich beständig, doch tritt langsam eine zum Diaquo-tetrammin-salz führende Hydratisierung (s. Bromid) ein[71]). Im unfiltrierten Licht der Quarzlampe wird eine 0,001-molare Lösung des Bromides in 60 Minuten unter Abscheidung von Kobalt(3)-hydroxyd vollständig zersetzt[227]).

Die Verdrängung der komplexgebundenen Bromatome durch Oxalat- bzw. Malonationen erfolgt nach Schramm[262]) nach der von ihm gefundenen Regel: Oxalsäure gibt Oxalato-tetrammin-salz, Malonsäure aber ein Gemisch von unverändertem Dibromo-salz und Bromo-aquo-salz.

Die folgenden Salze werden aus dem Bromid durch doppelte Umsetzung erhalten:

Chlorid $[Br_2Co(NH_3)_4]Cl \cdot 1\, H_2O$. Dunkelgrüne, prism. Kryst.; leichtlöslich[71]).

Bromid ($0\, H_2O$). Grüne, prism. Nadeln; weniger löslich als Chlorid[71]). Das elektr. Leitvermögen steigt schnell an und erreicht Endwerte, die dem $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Br_3$ entsprechen[25]).

Jodid (0 H_2O). Grünlichbraune Nadeln; schwerlöslich[71]).
Rhodanid (0 H_2O). Grüner, kryst. Niederschlag; schwerlöslich[71]).
Sulfat $[Br_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$. Grün; leichtlöslich[71]).
Selenat $[Br_2Co(NH_3)_4]_2SeO_4$. Grüne Krystalle[203]).
Bichromat $[Br_2Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7$. Gelbgrüne Plättchen; schwerlöslich[71]).
Nitrat (0 H_2O). Hellgrüne Prismen; löslich[71]).
Chloroplateat (0 H_2O). Gelbgrüne Schuppen; ziemlich löslich[71]).
Chloroauriat (0 H_2O). Hellgrüne Nadeln; leichtlöslich[71]).

Dibromo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Br_2 \cdot Co\,en_2]X$.

Von dieser Verbindungsreihe kennt man eine grauviolette, von Gerb[60]) entdeckte cis- oder Violeo-Form und eine grüne, von Jörgensen[20]) entdeckte trans- oder Praseo-Form. Die Salze der trans-Reihe sind in Wasser weniger leichtlöslich als die der cis-Reihe; sie werden auch in wäßriger Lösung beim Eindampfen oder Erwärmen unter Violettfärbung in die cis-Salze umgewandelt. In Gegenwart starker Säuren aber wird der trans-Komplex stabilisiert[60, 106, 230]).

In wäßriger Lösung sind die Salze sehr unbeständig; sie werden schnell in Bromo-aquo-salze, dann in Diaquo-salze umgewandelt. Die Absorptionsspektra der Lösungen[119, 347]) sind deshalb in der Tat Spektra vieldeutiger Systeme.

Die cis-Verbindungen sind optisch nicht gespalten worden; ihre Konfiguration ergibt sich aus Farbe und Darstellung.

Cis-Reihe, 1,2-$[Br_2 \cdot Co \cdot en_2]X$ [60, 106]).

Folgende Darstellungsmethoden sind angegeben worden[60, 106]):

a) Eindampfen einer Lösung von trans-Dibromo-diäthylendiamin-bromid zur Syrupsdicke, wobei Umlagerung eintritt.

b) Spaltung von Tetraäthylendiamin-diol-dikobalti-bromid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure:

$$[en_2 \cdot Co \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH \cdot}{\cdot OH \cdot} Co \cdot en_2]Br_4 + 2\,HBr \rightarrow [Co(H_2O)_2en_2]Br_3 + [Br_2 \cdot Co \cdot en_2]Br.$$

c) Erwärmen von Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-bromid mit absolut-alkoholischer Bromwasserstoffsäure oder von dem Chlorid desselben mit konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure.

Bromid, $[Br_2Co\,en_2]Br$. Graphitähnliche Schuppen; ziemlich schwerlöslich mit grauvioletter Farbe[60, 106]).
Jodid, (0 H_2O). Graphitähnliche Schuppen; weniger löslich als Bromid[106]).
Dithionat, (0 H_2O). Hellviolett[106]).
Nitrat, (0 H_2O). Grauviolette Krystalle[106]).
Rhodanid, (1 H_2O). Grauviolette Krystalle; schwerlöslich[106]).

Trans-Reihe, 1,6-$[Br_2 \cdot Co\,en_2]X$.

Die Salze der trans-Reihe — zuerst durch Abrauchen von 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$ mit HBr erhalten[20]) — werden nach folgenden Methoden dargestellt:

a) Kobalt(2)-bromid wird bei Gegenwart von Äthylendiamin durch langdauerndes Durchleiten von Luft oxydiert, dann wiederholt mit Bromwasserstoffsäure eingedampft, bis ein einheitliches, grünes Salz zurückbleibt. Dieses Salz ist ein saures Bromid, das, mit wenig Wasser behandelt, das schwerlösliche, neutrale Bromid hinterläßt[60, 106]).

Literatur S. 831.

b) Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-bromid oder 1,2-$[Co(H_2O)_2en_2]Br_3$ wird mit konz. HBr bis zur Bildung des sauren trans-Bromides erwärmt, das beim Erhitzen auf 110° oder bei Behandlung mit Wasser in neutrales Bromid übergeht[106].

Die wäßrige Lösung des Bromides gibt grüne Niederschläge in verschiedenen Farbentönen mit HNO_3, KJ (fest), Na_2PtBr_6, K_2HgBr_4, $K_3Fe(CN)_6$, $Na_2S_2O_6$. Von HCl und K_2CrO_4 werden keine Fällungen hervorgerufen[20].

Bromid 1,6-$[Br_2Coen_2]Br$, zeisiggrün; es lösen sich ~4 g/100 g H_2O[20, 60, 106].

Saures Bromid, $[Br_2Coen_2]Br \cdot HBr \cdot 2\,H_2O$, smaragdgrüne Blätter[20, 60, 106].

Rhodanid (0 H_2O), zeisiggrüne Kleinkrystalle[106].

Dithionat (0 H_2O), grasgrüne Blätter, sehr wenig löslich[20].

Nitrat (0 H_2O), hellgrüne rhomboidale Tafeln[20]; über Eigenschaften der Lösung vgl. [24] aber auch die Kritik[54].

Beschrieben sind weiter die Salze von $PtCl_6''$ und $PtBr_6''$[20] sowie von $Cr(SCN)_6'''$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]'$[458].

Dibromo-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[Br_2 \cdot Co \cdot tn_2]X$.

($tn = NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$)

trans-Bromid, 1,6-$[Br_2 \cdot Co \cdot tn_2]Br$. Grüne Prismen, die bei der Einwirkung in heißer Lösung von Kaliumbromid auf Diaquo-di(trimethylendiamin)-kobaltnitrat erhalten werden[76]:

$$[Co(H_2O)_2tn_2](NO_3)_3 + 3\,KBr \rightarrow [Br_2 \cdot Co \cdot tn_2]Br + 3\,KNO_3 + 2\,H_2O.$$

Dibromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Br_2 \cdot Co \cdot H_2O \cdot en \cdot NH_3]X$.

trans-Bromid, 1,6-$[Br_2Co \cdot H_2O \cdot en(NH_3)]Br$. Wird aus dem Chloro-bromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-bromid (S. 739) durch schwaches Erwärmen der Lösung und späteren Zusatz von HBr dargestellt und bildet blauschwarze oder braune dichroitische Nadeln, in Wasser mit brauner Farbe löslich[73].

Bromo-chloro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Br \cdot Co \cdot en_2]X$.

Cis- und trans-Bromid dieser Reihe werden nebeneinander erhalten, wenn 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-bromid entweder für sich auf 110° erhitzt oder mit konz. HBr erwärmt wird[118, 106, 230]:

$$[Cl \cdot Co \cdot H_2O \cdot en_2]Br_2 \rightarrow [Cl \cdot BrCo \cdot en_2]Br + H_2O.$$

Wenn das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser versetzt wird, löst sich das leichter lösliche trans-Salz auf.

Cis-Reihe, 1,2-$[Cl \cdot BrCo\,en_2]X$[106, 118]. Die Salze sind grauviolett bis rein violett gefärbt und in Wasser schwerlöslich. Mit HBr erwärmt, gehen sie in trans-Dibromo-diäthylen-bromid über. Dargestellt sind Chlorid, Bromid (1 H_2O), Sulfat, Dithionat, Nitrat[118, 106].

Die aktiven Formen dieser Salze sind genau so, wie bei der entsprechenden $[Cl_2Coen_2]$-reihe gewonnen und ihre spez. Drehungen bestimmt worden. Sie werden in Lösung sämtlich sehr schnell (in etwa 30 Min.) vollständig racemisiert[118].

Trans-Reihe, 1,6-$[Cl \cdot BrCo\,en_2]X$[106]. Die Salze sind grün und in Wasser leichter löslich als die der cis-Reihe. Dargestellt sind Dithionat, Nitrat und Rhodanid (sämtlich wasserfrei[106]).

Literatur S. 831.

Bromo-chloro-aquo-triammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Br \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$ [65]).

Beim Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Lösung von Chloro-diaquo-triammin-kobalti-chlorid*), -bromid oder -sulfat (s. S. 688) wird 1 H_2O aus dem Komplex entfernt, und das Bromid der Reihe fällt aus. Man erhält dabei entweder ein braunes Monohydrat, $[Cl \cdot Br \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Br \cdot H_2O$, oder bei Verwendung höchst konz. HBr ein grünes anhydrisches Salz. Auch beim Erhitzen auf 100° wird das Hydrat wasserfrei; beim Liegen an der Luft nimmt das Salz wieder 1 H_2O auf. Das Monohydrat und das Chloro-diaquo-triammin-bromid haben dieselbe Zusammensetzung, sind also hydratisomer (Werner, Grün[65])).

Bromo-chloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-salze, $[Cl \cdot Br \cdot Co \cdot H_2O \cdot en \cdot NH_3]X$ [73]).

trans-Bromid, 1,6-$[Cl \cdot Br \cdot Co \cdot H_2O \cdot en \cdot NH_3]Br$. Kleine, olivengrüne Nadeln, die bei vorsichtiger Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Dichloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobalti-chlorid (S. 735) erhalten werden. Mit HNO_3 wird ein hellgrünes, leichtlösliches Nitrat, aus der Lösung durch KJ ein wenig lösliches Jodid erhalten (Werner, Grün[73])).

Dijodo-tetrammin-kobalti-salze, $[J_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$ [318]).

Das Jodid dieser von C. Duval[318]) entdeckten Reihe ist in der Mutterlauge von dem durch Oxydation gewonnenen Jodo-pentammin-jodid enthalten. Die Salze sind orangegelb und besitzen die trans-Konfiguration. Dargestellt sind Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat und Acetat.

Dijodo-diäthylendiamin-kobalti-salze[460]).

Ein Perjodid $[J_2 \cdot Coen_2]J \cdot J_2$ wurde von G. u. P. Spacu durch Umsetzung von cis-$[Cl_2Coen_2]Cl$ mit J-KJ-Lösung in braunvioletten Krystallen erhalten; lösl. in CH_3OH, C_2H_5OH, Pyridin, Aceton.

Acidogruppen der 6. Gruppe des periodischen Systems.

Dihydroxo-tetrammin-kobalti-salze, $[(HO)_2Co(NH_3)_4]X$.

Diese Salze sind nur in tiefroter, wäßriger Lösung bekannt, indem sie zu leichtlöslich sind, um in fester Form dargestellt zu werden. Die Bildung von Dihydroxo-tetrammin-kobalti-hydroxyd bei der Umsetzung von Diaquo-tetrammin-kobalti-chlorid mit Silberhydroxyd nach

$$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3 + 3\,AgOH \rightarrow [(HO)_2Co(NH_3)_4]OH + 3\,AgCl + 2\,H_2O,$$

wurde von Lamb und Yngve[162]) und von Job[154]) aus Leitfähigkeitsdaten und Messungen der Hydroxylionenkonzentration wahrscheinlich gemacht. Nach King[300]) ist das Leitvermögen ganz reiner Lösungen bei 0°:

l/Mol	=	31,23	65,96	125,0	263,8	∞
$\lambda\,(Ohm^{-1})$	=	118,0	120,6	122,2	123,6	(126,6)

Wäre das bei der obenstehenden Umsetzung gebildete Hydroxyd nicht Dihydroxo-hydroxyd, sondern Hydroxo-aquo-hydroxyd, $[HO \cdot CoH_2O(NH_3)_4](OH)_2$, oder Diaquo-hydroxyd, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_3$, so wären nach den bekannten Beweglichkeiten l_K der betreffenden Kationen für die Leitfähigkeit

*) Dieses Salz ist in der teilweise hydratisierten (violetten) Lösung von Dichro-chlorid (S. 734) enthalten.

Literatur S. 831.

bei unendlicher Verdünnung die Werte 270,8 bzw. 469 Ohm^{-1} zu erwarten. Die Verbindung hat also die angenommene Formel, und die Beweglichkeit des Dihydroxo-tetrammin-kobalti-ions hat bei 0° und der Konzentration Null den Wert 126,6 – 105,0 (OH^-) = 21,6 Ohm^{-1} [162]). Lamb, Stevens[301]) berechnen aus anderen Messungen l_k (0°) = 18. Auch durch Leitfähigkeitstitration der Base mit Salzsäure ist bewiesen worden, daß die Base einsäurig ist[301]).

Die Einwirkung von Säuren auf die Hydroxydlösung ist eingehend von King[300, 467]) untersucht worden; mit 1 Äq. Säure tritt Salzbildung ein, mit 2 Äq. Säure werden $[(HO)Co(H_2O)(NH_3)_4]$-verbindungen gebildet, während mit 3 Äq. Säure vorwiegend $[X{\cdot}Co(H_2O)(NH_3)_4]X_2$ bisweilen auch Diacidosalze entstehen; es hängt das von der Natur der Säure ab. In einigen Fällen werden auch die mehrkernigen $[Co\{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]X_6$-salze gebildet, vgl. S. 829.

Chlorid. Wenn die Lösung des Hydroxydes mit 1 Äquivalent Salzsäure versetzt wird, bekommt man eine Lösung, deren *Leitvermögen* bei 0° folgende Werte zeigt[300]):

l/Mol	= 33,98	67,96	79,94	159,9	261,4	∞
Λ (Ohm^{-1})	= 52,25	55,08	55,71	57,72	59,32	(64,10)

Bei Annahme der Formel $[(HO)_2Co(NH_3)_4]Cl$ wird als Wert der *Beweglichkeit* 64,10 – 41,1 ($Chlor^-$) = 23,0 Ohm^{-1} berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem obigen, der aber wahrscheinlich richtiger ist.

Dihydroxo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(HO)_2Co{\cdot}en_2]X$.

Das Hydroxyd dieser Reihe entsteht als stark alkalische Flüssigkeit bei der Umsetzung von Diaquo-diäthylendiamin-kobalti-chlorid mit Silberhydroxyd [162, 301]):

$$[Co(H_2O)_2en_2]Cl_3 + 3\,AgOH \rightarrow [(HO)_2Co\,en_2]OH + 2\,H_2O + 3\,AgCl.$$

Dies ergibt sich — ähnlich wie bei $[(HO)_2Co(NH_3)_4]X$, s. oben — aus den folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen von Lamb, Yngve[162]), weil die für μ_0 aus der Beweglichkeit (l_k) von $[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdots}$ berechneten Werte viel größer sind als die durch Extrapolation für μ_0 gewonnenen Zahlen.

Mol/l · 10³	= 33,29	6,674	1,338	0,2683	0 (ber.)
μ (Ohm^{-1}, 0°)	= 107,6	113,9	116,8	143,1	(430)
μ (Ohm^{-1}, 25°)	= 185,0	197,4	209,0	269,4	(778,5)

Für die Beweglichkeit von $[(HO)_2Co\,en_2]^{\cdot}$ berechnen Lamb, Stevens[301]) aus den angeführten Werten (mit l_A für OH′ = 118) l_k (0°) = 18 sowie für eine 0,001336 m-Lösung eine Dissoziation von 86% bei 0°.

Hydroxo-chloro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[HO{\cdot}Cl{\cdot}Co{\cdot}en_2]X$.

Das Bromid der cis-Reihe wird bei der von Ammoniak bewirkten Hydrolyse des Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobalti-bromides als braunviolettes Salz erhalten[106]). Als cis-Diäthylendiamin-verbindung ist es in optisch-aktive, leicht racemisierende Komponenten spaltbar, die in Lösung anomale Rotationsdispersion zeigen[338, 339]).

Auch ein Chlorid der trans-Reihe (taubengrau) ist anscheinend aus $[Cl_2Co\,en_2]Cl + (C_2H_5)_2NH$ dargestellt worden[340]).

Von den entsprechenden NH_3-haltigen Verbindungen ist nur erwähnt $[HO{\cdot}Cl{\cdot}Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$ (violettblau), das aus $[Cl{\cdot}Co{\cdot}H_2O(NH_3)_4]Cl_2$ und ammoniakalischer $Na_2S_2O_6$-lösung erhalten wird[106]).

Literatur S. 831.

Hydroxo-bromo-diäthylendiamin-kobalti-salze, [HO·Br·Co·en_2]X.

Nur ein Salz der cis-Reihe ist bekannt[106]).

Bromid, 1,2-[HO·BrCoen_2]Br. 1,2-Bromo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid wird in konz. Ammoniak gelöst; aus der Lösung scheiden sich braunviolette Krystalle obiger Verbindung aus. Beim Erwärmen mit wenig Wasser löst sich das Salz auf, wird aber dabei in cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminbromid verändert, das sich in roten Krystallen abscheidet und mit konz. HBr cis-Diaquo-diäthylendiamin-bromid gibt:

$$1,2\text{-}[HO\cdot Br\cdot Co\,en_2]Br \xrightarrow{+H_2O} 1,2\text{-}[HO\cdot Co\cdot H_2O\cdot en_2]Br_2 \xrightarrow{+HBr} 1,2\text{-}[Co(H_2O)_2en_2]Br_3.$$

Das Absorptionsspektrum zeigt Absorptionsmaxima bei $\sim$505 und 360 mμ[119]).

Hydroxo-sulfito-tetrammin-kobalti-salze.

Die Verbindung $[(OH)SO_3\cdot Co(NH_3)_4]\cdot 2\,H_2O$ (S. 786) gehört hierher, wenn man sie als $\rightarrow[SO_3\cdot OH\cdot Co(NH_3)_4]\cdot 2H_2O$ auffaßt[225]).

Sulfito-diäthylendiamin-kobalti-salze, $\left[\begin{matrix}O\\|\\O_2S\end{matrix}\!\!>\!Co\cdot en_2\right]X$ [106]).

Die Salze werden bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf cis- oder trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-salze in ganz neutraler Lösung erhalten. Der Sulfitorest ist in cis-Stellung gebunden; die braune Farbe (vgl. $[S_2O_3\cdot Co\,en_2]Br$, unten) der Salze macht die unsymmetrische Konstitution wahrscheinlich.

Chlorid $[SO_3\cdot Co\,en_2]Cl\cdot 0{,}5\,H_2O$; dunkelbraune Krystalle, leicht löslich. Außerdem ist ein 3-Hydrat (orangebraune Schuppen) bekannt[106]).

Bromid ($3\,H_2O$) aus $[CO_3\cdot Co\,en_2]Br$ und H_2SO_3; goldbraune Krystalle. Für das elektr. Leitvermögen der Lösung wurde gefunden[174]):

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024
μ (Ohm^{-1})	= 89,3	99,2	108,1	115,1	122,8	120,4 (frische Lsg.)

Rhodanid ($2\,H_2O$), braungelbe Nadeln; wird bei 105° wasserfrei, leichtlöslich[106]). Weiter bekannt: Chloroauriat ($3\,H_2O$) und Chloroplateat ($4\,H_2O$)[106]).

Sulfato-tetrammin-kobalti-salze, $[SO_4\cdot Co(NH_3)_4]X$.

Die photochemische Zersetzung eines angeblichen Sulfates dieser Reihe ist von Schwarz und Tede[227]) bestimmt worden. Im Licht der Quarzlampe werden in einer 0,001–molaren Lösung in 60 Min. 100% des Salzes zersetzt. Im Dunkeln tritt unmittelbare Hydratisierung ein.

Sulfato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SO_4\cdot Co\cdot en_2]X$ [174]).

Bromid, $[SO_4\cdot Co\,en_2]Br\cdot H_2O$. Dunkelrote, an der Luft verwitternde Krystalle, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbonato-diäthylendiamin-bromid erhalten werden. Die elektr. Leitfähigkeit (zeitlich etwas wachsend) bei 25° beträgt:

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024
μ (Ohm^{-1})	= 90,4	98,6	106,9	114,0	119,7	125,2

Thiosulfato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[S_2O_3\cdot Co\,en_2]X$ [174]).

Bromid, $[S_2O_3\cdot Co\,en_2]Br\cdot 3\,H_2O$, entsteht bei Einwirkung von Bariumthiosulfat auf Carbonato-diäthylendiamin-bromid bei Siedehitze. Dunkelbraune Tafeln. Das Leitvermögen der Lösungen (25°) beträgt (bei frischen Lösungen):

Literatur S. 831.

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024
μ (Ohm^{-1})	= 83,2	90,6	96,4	100,0	101,6	103,5

Andere Auffassung dieser Verbindung bei Ray, Sarkar[472]); vgl. S. 720.

Dihydroselenato-tetrammin-kobalti-salze, 1,6-$[(SeO_4H)_2Co(NH_3)_4]X$.

Selenat, 1,6-$[(SeO_4H)_2Co(NH_3)_4]_2SeO_4 \cdot 4\ H_2O$, wird beim Behandeln von Nitro-chloro-tetrammin-kobalti-chlorid mit einer konzentrierten Selensäurelösung erhalten. Violettes, wasserlösliches Salz. Es darf angenommen werden, daß die Acidogruppen trans-Stellung einnehmen, weil die benachbarte cis-Stellung wahrscheinlich die Abspaltung von einer Selensäuremolekel veranlassen würde[342]).

Chromato-tetrammin-kobalti-salze, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Chromat, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2CrO_4 \cdot 3\ H_2O$. Eine neutrale Lösung von Diaquo-tetrammin-kobalti-nitrat gibt mit Kaliumchromat versetzt einen braunen Niederschlag obigen Salzes. Auch beim Einwirken einer wäßrigen Lösung von Chromsäure auf Carbonato-tetrammin-salz wird die Verbindung gebildet. Das Chromat ist in Wasser mit saurer Reaktion schwerlöslich[151, 249]).

Bichromat $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$, löslich[151, 206]).

Nitrat, $[CrO_4 \cdot Co(NH_3)_4](NO_3) \cdot 0{,}5\ H_2O$, wird aus dem Chromat durch Umsetzung mit Ammoniumnitrat dargestellt. Rotbrauner Niederschlag, in Wasser mit tiefbrauner Farbe ziemlich löslich. Die frisch bereitete Lösung wird von Silber-, Blei- oder Barium-ionen nicht gefällt, der innerkomplexen Stellung der Chromatogruppe entsprechend[151]).

Bichromato-tetrammin-kobalti-salze, $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Bichromat, $[Cr_2O_7 \cdot Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7 \cdot 1\ H_2O$, wird bei der Einwirkung eines Überschusses an Chromsäurelösung auf Carbonato-tetrammin-kobalti-salz erhalten. Schwarze Krystalle, in Wasser mit saurer Reaktion wenig löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz explosiv[206]).

Chromato-aquo-triammin-kobalti-salze, $[CrO_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Bichromat, $[CrO_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$. Zu einer gemischten Lösung von Trinitrato-triammin-kobalt und Natriumbichromat wird in der Kälte eine Lösung von Natriumchromat gesetzt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag obigen Salzes. Im Vacuum verliert das Chromat bei längerem Verweilen nicht nur die zwei Krystallwassermolekeln, sondern auch das komplexgebundene Wasser. In Wasser ist es wenig löslich; beim Erhitzen explosiv[151]).

Molybdato-tetrammin-kobalti-salze $[MoO_4 \cdot Co(NH_3)_4]X$ [337]).

Bimolybdato-tetrammin-kobalti-salze, $[Mo_2O_7 Co(NH_3)_4]X$ [337]).

Bei der Umsetzung von $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_3$- oder $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3$-lösungen mit Natrium- oder Ammoniummolybdat unter verschiedenen Bedingungen erhielten Paul, Sarkar[337]) einige hell- bis blaurote Verbindungen, die sie in der oben angegebenen Weise formulieren:

$[MoO_4 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$, purpurrot, unbeständig.
$[MoO_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2MoO_4 \cdot 3\ H_2O$, violett, wenig löslich.
$[Mo_2O_7 \cdot Co(NH_3)_4]_2Mo_3O_{10} \cdot 6\ H_2O$, rosenrot.

Literatur S. 831.

Acidogruppen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Diazido-tetrammin-kobalti-salze $[(N_3)_2Co(NH_3)_4]X$[455]).

Von dieser Reihe werden cis- und trans-Salze nebeneinander gewonnen, wenn ammoniakalische, mit NH_4N_3 versetzte Co^{II}-lösung durch Luft oxydiert wird; die cis-Salze können auch aus $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]Cl + HN_3$ erhalten werden.

1,2-$[(N_3)_2Co(NH_3)_4]N_3$, rotbraunes, sehr explosives Pulver, wenig lösl., geht langsam in 1,6-Salz über.

1,2-$[(N_3)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$ aus $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]_2SO_4 + HN_3$; rot, lösl., Lösung zersetzt sich schnell; ammoniakalische Lösung ist beständig.

1,6-$[(N_3)_2Co(NH_3)_4]N_3$, Darst. aus Co^{II}-salz s. oben; wird vom 1,2-Salz durch Alkohol (95%), in dem es lösl. ist, getrennt; grüne Krystalle.

Diazido-diäthylendiamin-kobalti-salze $[(N_3)_2Co\,en_2]X$[455]).

1,2-$[(N_3)_2Co\,en_2]N_3$ aus $[Cl_2 \cdot Co\,en_2]N_3$ (S. 729) + NaN_3; rot, verpufft beim Erhitzen.

1,6-$[(N_3)_2Co\,en_2]N_3$ aus $[CO_3 \cdot Co\,en_2]Cl + HN_3$, dunkelgrün, aber rot lösl.

Azido-chloro-tetrapyridin-kobalti-salze[455]).

1,6-$[N_3 \cdot Cl \cdot Co\,py_4]N_3$ aus $[Cl_2Co\,py_4]Cl + NaN_3$; dunkelgrün, in H_2O unlösl., verpufft beim Erhitzen.

Dinitro-tetrammin-kobalti-salze $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$.

Übersicht.

Vor mehr als 60 Jahren lernte man komplexe Kobaltsalze kennen[7]), die 2 Nitrogruppen auf ein Kobaltatom enthalten, und nannte sie der charakteristischen gelben Farbe wegen Croceo-Kobaltsalze. Viel später[26]) wurden die isomeren, ebenfalls gelben Verbindungen als selbständige Salze erkannt und wegen der gelben Farbe als Flavo-Kobaltsalze bezeichnet. Die Ursache der Isomerie ist nach Werner[448, 106]) in der räumlichen Anordnung der Nitrogruppen zu suchen; in den Croceo-Salzen stehen die NO_2-Gruppen in trans- oder 1,6-Stellung, in den Flavo-Salzen in cis- oder 1,2-Stellung:

```
        NO2                      NO2
NH3\     |   /NH3        NH3\     |   /NO2
       Co                       Co
NH3/     |   \NH3        NH3/     |   \NH3
        NO2                      NH3
  trans-(Croceo-)          cis-(Flavo-)
```

Den Beweis für die *Konfiguration* liefern die Darstellungsmethoden. Den Flavokomplex erhält man, wenn in einem Carbonato-tetrammin-salz die zwei benachbarte Koordinationsstellen besetzende Carbonatogruppe von zwei Nitrogruppen ersetzt wird, die also, keine Umlagerung vorausgesetzt, dann Kantenstellung einnehmen müssen. Der Croceokomplex wird erhalten, wenn in einem Xanthosalz, d. h. einem Nitropentammin-salz, noch eine Nitrogruppe an Stelle eines Ammoniakmoleküls eintritt. Es ist an sich wahrscheinlich, daß die neu zutretende negative Gruppe die entferntere trans-Stellung als die benachbarte cis-Stellung einnimmt; durch Elimination gelangt man, weil unzweifelhaft Isomerie vorliegt, zum selben Resultat.

Eigenschaften. Die Salze beider Verbindungsreihen sind gelb bis gelbbraun. Die *Löslichkeit* der cis-Salze ist bedeutend größer als die der trans-Salze. Die

Literatur S. 831.

Salze mit einwertigen Anionen sind binäre Elektrolyte, wie Kryoskopie und Leitfähigkeit dartun.

Die *Absorptionsspektra* der beiden Reihen sind im sichtbaren Gebiet fast identisch, wie die folgenden Absorptionskoeffizienten(A)[126]) zeigen:

λ (mμ) =	682	644	613	586	579	563	546	542	508,5	495
A cis =	1,2	0,4	1,6	1,9	—	2,6	3,9	3,9	17,7	35,7
A trans =	0,9	1,0	1,2	1,2	1,3	—	3,9	4,1	26,4	56,5

Im kürzerwelligen Gebiet nimmt die Absorption für beide Reihen in ganz ähnlicher Weise zu. Absorptionsmaxima treten auf für cis-Salze bei 454 und 327 mμ[113]), für trans-Salze nach[113]) bei 454, 339 und 250 mμ, nach[291]) bei 445, 349 und 251 mμ. Diese Angaben werden bestätigt von[119, 116, 317]).

Die isomeren Komplexe sind insofern stabil, als eine direkte Umlagerung des einen in den anderen nicht beobachtet wird. Indirekt läßt sich aber der cis- in den trans-Komplex überführen, indem beide mit Ammoniak Xantho-salz geben, das dann mit salpetriger Säure in Croceo-salz zu verwandeln ist.

Die allgemeine Stabilität der beiden Komplexe findet in der Kobaltiionenkonzentration in molarer Ammin-Lösung ihren Ausdruck. Diese Konzentration beträgt bei 25° in der Flavoreihe $1{,}1 \cdot 10^{-38}$, in der isomeren Reihe $7{,}1 \cdot 10^{-38}$ [160]). Die cis-Reihe wäre hiernach beständiger als die trans-Reihe, was aber mit dem Zerfall im Licht (s. S. 745, 748) im Widerspruch steht.

Die Zersetzung des Komplexes bei Adsorption durch Kohle ist von Schilow und Nekrassow untersucht worden[208]).

Cis-Reihe, 1,2-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$ (Flavosalze[26])).

Carbonato-tetrammin-nitrat wird in Wasser, das ein wenig Salpetersäure enthält, gelöst; die Lösung wird mit Natriumnitrit versetzt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Sodann wird das Nitrat der Reihe mit Salpetersäure gefällt. Die übrigen Salze werden durch doppelte Umsetzung aus der Lösung des Nitrates gewonnen[26, 45]).

Allgemeine Kennzeichnung der Salze und Lösungen s. oben. Die elektrolytische Beweglichkeit von 1,2-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]^{\cdot}$ beträgt bei 0°: 18,1, bei 25°: 36,3[162]); Lorenz, Posen[141]) fanden bei 25°: 34,1.

Gelbe bis gelbbraune krystallinische Niederschläge werden aus 2%iger Lösung beim Zusatz von folgenden Stoffen erhalten: HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$, $NaAuCl_4$, K_2PtCl_4, Na_2PtCl_6, H_2SiF_6, KJ (fest). Keine Fällung wird durch verd. HCl und HBr hervorgerufen; J – KJ gibt schwarze Nadeln[26]).

Chlorid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$. Gelbes Krystallpulver aus rhomb. oder rechtwinkligen Tafeln und Nadeln[45]). *Dichte* bei 20°/4° = 1,8924[141]); D 25° = 1,892[213]).

K-Röntgenabsorptionskante = 4384,4 XE[303]).

Löslichkeit in Wasser bei 23°: 0,26 Mol/l[188]); bei 16,5°: 0,18 Mol/1000 g Lsg.[106]).

Lichtabsorption der Lösung s. oben.

Äquivalentleitfähigkeit bei 25°[140]):

l/Äq. =	32	64	128	256	∞
Λ =	93,7	98,6	102,9	106,8	(109,5) (Ohm^{-1}).

Überführungszahl des Kations s. oben.

Die Lösung ist im Dunkeln beständig, im Licht zersetzlich[140]). Der Zerfall erfolgt monomolekular nach: $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl + 3\,H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + 2\,NH_4NO_2 + NH_4Cl + NH_3$. Das Maximum der Lichtwirkung liegt bei 366 mμ.

Im unfiltrierten Licht der Quarz-Hg-Lampe werden in einer 0,001 m-Lösung in 60 Minuten 55% des Salzes zersetzt, bei der Belichtung mit $\lambda = 366{,}0$ mμ: 16%. Die Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Reaktion werden hieraus zu $1348 \cdot 10^{-6}$, bzw. $266 \cdot 10^{-6}$ Min^{-1} berechnet[207, 227]). Vgl. Croceochlorid, S. 747.

Doppelsalze mit $CdCl_2$ und $HgCl_2$ s. Ephraim, Mosimann[187]); ihre Dichten bei [213]).

Perchlorat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]ClO_4$. Kurze, gelbbraune Prismen, deren Löslichkeit in Wasser 0,0586 Mol/l bei 23° beträgt[188]).

Bromid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Br$. Eine wäßrige Suspension des Sulfates wird mit Bariumbromid umgesetzt und die Lösung mit Alkohol gefällt. Lange, glänzende Prismen. D 25° = 2,166[213]). Löslichkeit in Wasser bei 23°: 0,193 Mol/l[188]). Das Salz absorbiert 3 NH_3 unterhalb − 14°, zwischen − 14° und + 9° 0,5 NH_3[204]). Doppelsalze mit $CdBr_2$ und $HgBr_2$ bei[187, 213]).

Jodid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J$. Aus konz. Nitratlösung + viel KJ durch Alkohol. Gelbe Krystalle[171]); D 25° = 2,292[213]). Löslichkeit bei 23°: 0,0900 Mol/l[188]). Doppelsalze mit HgJ_2 und BiJ_3 bei [172, 213]).

Durch Zusatz eines Überschusses an Jod werden zwei Polyjodide erhalten: ein Trijodid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J \cdot J_2$, grüne Nadeln, und ein schwarzes Pentajodid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J \cdot 2J_2$. Das Trijodid wird beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vollständig zersetzt[171]).

Hydroxyd, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]OH$, ist nur in Lösung bekannt, die durch Umsetzen eines Halogensalzes mit feuchtem Silberoxyd zu erhalten ist. Die Lösung ist eine sehr starke Base, den Alkalihydroxyden ebenbürtig. Die molare *Leitfähigkeit* μ bei 0° und 25° und der (klassische) Dissociationsgrad α sind von Lamb und Yngve gemessen worden[162]):

Molarität · 10^3	l/Mol	μ (0°)	α (0°) %	μ (25°)	α (25°) %
6,657	150,2	102,5	83,3	176,8	77,5
1,335	749,0	99,9	81,2	179,0	78,4
0,2676	3737	102,8	84,7	201,8	89,4
0	∞	(123,1)		(228,3)	

Die *Beweglichkeit* des Kations bei unendlicher Verdünnung wird zu 18,1 (0°), bzw. 36,3 (25°) berechnet.

Sulfat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$. Wird aus dem Nitrat durch Fällen mit Ammoniumsulfat dargestellt. Braungelbe, tetragonale Prismen[26]). Löslichkeit bei 23°: 0,00725 Mol/l[188]). Molare Leitfähigkeit bei 25°[29]):

l/Mol =	500	1000	2000
μ (Ohm^{-1}) =	188,9	201,9	218,5 (umgerechnet),

einem ternären Elektrolyten entsprechend.

Amidosulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]SO_3 \cdot NH_2$, hellgelbe Nadeln; Lösl. bei 20°: 0,158 Mol/l[200]).

Hydroxylamintrisulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3(SO_3)_3ON$, gelbbraun, schwer löslich[200]).

Hydroxylaminisodisulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2HN:(OSO_3)(SO_3) \cdot 2H_2O$, dunkelgelbe, ziemlich schwer lösl. Krystalle[200]).

Selenat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SeO_4$. Gelb-dunkelbraune, schwerlösliche Krystalle, deren Leitvermögen bestimmt wurde[164]).

Literatur S. 831.

Chromat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2CrO_4$; gelbe Krystalle[26]; nach[466] tetragonaldimorph mit 1:1,5034 und 1:1,2957. Löslichkeit bei 23°: 0,00258 Mol/l[188].

Bichromat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7$; hellorange Nadeln, die später in Prismen übergehen[26]; nach[466] monoklin mit a:b:c = 1,2023:1:1,7388, $\beta = 115^0 01'$; Löslichkeit bei 23°: 0,00332 Mol/l[188].

Nitrat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3$. Die Darstellung dieses wichtigen Salzes ist oben angegeben worden. Es bildet gelbbraune Prismen[26], die rhombisch-bisphenoidisch sind[66]. D 17° = 1,922[66]; *Löslichkeit* bei 23°: 0,132 Mol/l[188]. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0,873 \cdot 10^{-6}$[152], korr. nach[324].

Dichte der Lösung s. Tab. 14.

Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösungen[142]:

Äquivalente/1000 g W. = $N \cdot 10^3$	2	5	10	20
$\Delta t/N$	3,65	3,595	3,531	3,446
$\Delta t/1,858\ N = i$	1,964	1,935	1,900	1,855
$i\,(KNO_3)$	1,967	1,958	1,937	1,908
Dissoziationsgrad, kryoskop. %	96,4	93,5	90,0	85,5
,, Leitverm. %	96,6	93,8	91,2	

Lichtabsorption s. oben.

Tabelle 14.

Äquivalentleitvermögen bei 0° und 25° [142].

Äquivalent/l $\cdot 10^3$	l/Äq.	d $^{25}/_4$	Λ (0°) (Ohm^{-1})	Λ (25°) (Ohm^{-1})
10,14	98,63	0,99870	51,69	94,56
4,724	211,7	0,9977	53,54	97,22
2,493	401,1	0,9974	54,53	99,81
0,9658	1035	0,9972	55,71	101,9
0,4720	2119		56,04	102,5

Saures Nitrat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4](NO_3)\cdot HNO_3$ entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung des neutralen Nitrates oder aus diesem und HNO_3; gelb-braune Mikrotafeln; geht durch Alkohol in neutrales Nitrat über[26]. K- und Rb-salz des sauren Nitrates, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]K(NO_3)_2$ und $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Rb(NO_3)_2$ lassen sich aus der Lösung der Komponenten gewinnen[45, 106]; sie werden als $[RNO_2\cdot NO_2\cdot Co(NH_3)_4](NO_3)_2$ betrachtet[106].

Nitrit $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_2$ entsteht bei Luftoxydation einer ammoniakaischen, $NaNO_2$-haltigen Kobaltacetatlösung nach Eindampfen unter Zusatz von $NH_4)HCO_3$ neben dem unlöslichen $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$[322].

Pikrat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4](C_6H_2N_3O_7)$. Dünne, flimmernde Krystallblätter. Löslichkeit bei 23°: 0,00158 Mol/l[188].

Naphthalin-β-sulfonat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4](C_{10}H_7SO_3)$. Löslichkeit bei 23°: 0,00895 Mol/l[188].

Hexafluosilicat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SiF_6$. Kleine, dicke, gelbbraune Prismen. Löslichkeit bei 23°: 0,00725 Mol/l[188].

Salze metallhaltiger Komplexanionen.

$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]AuCl_4$, bräunlichgelb[26]. — $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2PtCl_4$, braungelb[26]. – $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2PtCl_6$, gelbbraune Nadeln[26]. – $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2IrCl_6$, zitronengelbe Täfelchen[173]. — $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2IrBr_6$, dunkelgrün[197].

Literatur S. 831.

Von Jörgensen sind[26]) zwei Salze dieser Reihe dargestellt worden, die ein gewisses Interesse beanspruchen, weil sie zu den acht isomeren Verbindungen der Bruttoformel $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ (S. 632) gehören. Es sind dies:

Hexanitro-kobaltiat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3[(NO_2)_6Co]$. Goldfarbener, glänzend krystallinischer Niederschlag, in Wasser schwerlöslich[26]). Die molare Leitfähigkeit bei 25° ist bestimmt worden[29, 364]).

Tetranitro-diammin-kobaltiat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$. Gelbbrauner krystallinischer Niederschlag[26]), D 32,5/4 = 2,0324, Mol.-Vol. 244,2[146]). Löslichkeit bei 0°: 0,000949 Mol/l; bei 20°: 0,0033 Mol/l[163]); bei 32°?: 3,680 g/l. Molares Leitvermögen bei 25°[146]): für v = 1000 l: $\mu = 61,19$; für 2000: $\mu = 72,44$.

Trans-Reihe, 1,6-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$ (Croceosalze).

Nach einer von Jörgensen[30, 45]) ausgearbeiteten Verbesserung der früher angewandten Methode erhält man das Chlorid der 1,6-Reihe, wenn man 100 g NH_4Cl und 135 g $NaNO_2$ in 750 g H_2O + 150 cm³ NH_3 (20%) löst, mit einer Lösung von 90 g $CoCl_2 \cdot aq$ in 250 cm³ H_2O mischt, und die Lösung im Luftstrom oxydiert. Der orangefarbige Niederschlag, der sich im Verlauf der Oxydation absetzt, wird durch Waschen mit Wasser von Xantho-chlorid befreit und der Rest, ein Gemisch von Croceochlorid und -nitrat durch Zusatz von Ammoniumchlorid ganz in Chlorid verwandelt und umkrystallisiert.

Die Salze der trans-Reihe sind braungelb; über ihre Lichtabsorption s. oben, S. 744. Die Löslichkeit ist durchweg viel geringer als die der cis-Verbindungen. Beweglichkeit des Kations s. Hydroxyd. Croceosalze liefern vielfach ähnliche Fällungsreaktionen wie ihre Isomeren, doch zeigt das mikroskopische Bild der Niederschläge meist deutliche Unterschiede. Gelbe bis gelbbraune Fällungen bilden sich mit HNO_3, KJ, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$, $NaAuCl_4$, K_2PtCl_4, H_2PtCl_6, H_2SiF_6; KJ_3 fällt zinnoberrot; ohne fällende Wirkung sind: $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$[26, 45]).

Chlorid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$. Orangefarbige bis braungelbe Krystalle[45]); rhombisch-bipyramidal mit a : b : c = 0,7905 : 1 : 0,7706[66]); nach neueren Messungen (Strock[478])) 0,7991 : 1 : 0,7780 (röntgenographisch); die Krystalle orientieren sich bei Krystallisation im Magnetfeld nach diesem[478]). D 15° = 1,875[66]); D 20/4 = 1,8675[141]); D 22° = 1,898[478]).

Magnet. Suscept. $\chi = -0,12 \cdot 10^{-6}$ [152]), $-0,19 \cdot 10^{-6}$ [209]).

Die K-*Röntgenabsorptionskante* entspricht der Wellenlänge 4384,8 XE, ist also mit der des Flavochlorides identisch; die Abwesenheit einer zweiten Kante entspricht der Tatsache, daß nur ionogen gebundenes Chlor vorhanden ist[229]).

Löslichkeit in H_2O bei 0°: 0,0222 Mol/l[163]); bei 18°: 0,0397 Mol/l[188]); bei 20°: 0,043 Mol/l[163]), 0,0441[492]); vgl. außerdem[45, 106]).

Dichte der Lösung s. Tab. 15.

Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösungen[142]):

Äquivalente/1000 g W. = $N \cdot 10^{-3}$	2	5	10	20
$\Delta t/N$	3,66	3,622	3,590	3,556
$i = \Delta t/1,858 N$	1,97	1,949	1,932	1,914
$i (KJO_3)$	1,94	1,929	1,912	1,889
Dissoziationsgrad, kryoskop. %	97,0	94,9	93,2	91,4
„ Leitverm. %	95,4	93,2	90,7	

Lichtabsorption s. oben, S. 744.

Tabelle 15. *Äquivalentleitvermögen* bei 0° und 25° [142]).

Äquivalente/l · 10^3	l/Äq.	d 25°/4°	Λ (0°) (Ohm⁻¹)	Λ (25°) (Ohm⁻¹)
9,693	103,2	0,99810	53,8	100,8
4,710	212,3	0,9976	55,3	103,8
2,389	418,6	0,99730	56,4	105,6
1,107	903,4	—	57,0	106,8
0,5205	1921	0,9972	57,8	108,9
0,1100	9090	—	58,3	110,0

Ähnliche Werte sind von Lorenz, Posen[140]) angegeben.

Die Lösung ist im Dunkeln beständig, im Licht zersetzlich[140]). Der Zerfall erfolgt ebenso wie beim cis-Chlorid, auch ist das Maximum der Lichtwirkung ($\lambda = 366$ mμ) dasselbe. Unter denselben Verhältnissen wie dort angegeben, werden im Gesamtlicht der Quarzlampe 27%, im Licht der Linie 366 mμ 15% des Salzes zersetzt. trans-Chlorid ist also beständiger als cis-Chlorid[227]). Doppel salz des Chlorides: 1,6-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl \cdot 2\,HgCl_2 \cdot 2\,H_2O$, gelbe Plättchen[187]); D 25° = 3,208[213]).

Chlorat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]ClO_3$, aus dem Chlorid mit Natriumchlorat; braungelbe, prismatische Krystallkörner. Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,0253 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0292 Mol/l[492]).

Perchlorat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]ClO_4$, aus dem Chlorid mit Perchlorsäure. Langgestreckte, gelbe Prismen. Löslichkeit in Wasser bei 0°: 0,0124 Mol/l[163]); bei 18°: 0,0242 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0290 Mol/l[163, 492]).

Bromid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Br$, wird aus dem Sulfat gefällt. $D\,^{25}/_4 = 2{,}07$[213]). *Löslichkeit* bei 0°: 0,012 Mol/l[163]); bei 18°: 0,0268 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0281 Mol/l[492]).

Das Salz absorbiert bei —21° Ammoniak und nimmt dabei zitronengelbe Farbe an. Die absorbierte Ammoniakmenge beträgt etwa $1^1/_2$ Mol NH_3; davon wird bis +11° $^1/_2$ Mol von einem Bodenkörper abgegeben, der aus festen Lösungen eines $1^1/_2$- und eines 1-Ammins besteht[204]).

Doppelsalz des Bromides[187, 213]).

Jodid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J$, rotgelbe Krystalle[171]); nach[466]) hexagonal mit a : c = 1 : 0,6757. $D\,^{25}/_4 = 2{,}345$, Mol.-Vol = 147,6[213]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}169 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324]). Löslichkeit in Wasser bei 18°: 0,0198 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0185 Mol/l[492]). Lagert bei −21° kein NH_3 an[204]).

Doppelsalze s. [187, 213]).

Trijodid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]J \cdot J_2$, wird aus dem Jodid beim Zusatz von KJ_3-lösung als rotbrauner Niederschlag erhalten; nimmt im Gegensatz zum cis-Jodid kein weiteres Jod auf[171]); vgl. auch [26, 45]).

Hydroxyd, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]OH$, ist nur in Lösung (aus Chlorid und Ag_2O) bekannt. Die Lösung hat alle Eigenschaften einer sehr starken Base. Das molare Leitvermögen beträgt[162]):

Mol/l · 10^3	l/Mol	μ (0°) (Ohm⁻¹)	α (0°) %	μ (25°) (Ohm⁻¹)	α (25°) %
3,329	300,4	116,2	94,6	201,4	88,3
0,6675	1500	117,2	95,4	209,0	91,6
0,1339	7468	123,2	100,3	256,0	112,1
0	∞	(122,9)		(228,1)	

Für die *Beweglichkeit* des Kations bei der Konzentration 0 berechnet man die Werte 17,9 (0°), bzw. 36,1 (25°). Gegenüber Flavohydroxyd (S. 745) ist die

Dissociation des Croceohydroxydes viel größer (95% gegen 81,2% bei 0° und M = 0,00133 Mol/l). Größerer Abstand zwischen den Acidogruppen und symmetrischer Bau bedingen eine schwächere interionische Wirkung zwischen Kation und Anion. Nach neuerer Anschauung ist der 1,2-Komplex ein ausgeprägter Dipol, während im 1,6-Komplex der Schwerpunkt der negativen Ladungen der Acidogruppen im Mittelpunkt des Komplexes liegt. — Die bei großer Verdünnung gefundene, zu hohe Dissociation deutet eine geringe Zersetzung an.

Sulfat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$, aus Nitrat und $(NH_4)_2SO_4$; braungelbe tetragonale Prismen[26, 45]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}122 \cdot 10^{-6}$[152]), korr. nach [324]). *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,00096 Mol/l[163]); bei 18°: 0,00364 Mol/l[188]); bei 20°: 0,0041 Mol/l[163]); bei 20°: 0,00249 Mol/l[492]); vgl.[26, 106]). *Leitvermögen* bei[123]).

Der Aktivitätskoeffizient ist durch Löslichkeitsbestimmungen in wäßrig-alkoholischen Salzlösungen ermittelt worden[271]).

Amidosulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NH_2SO_3$; hellgelbe Nadeln; Lösl. bei 18°: 0,158 Mol/l[200]).

Hydroxylamintrisulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3SO_3 \cdot ON:(SO_3)_2$; gelbbraune Platten; schwerlöslich[200]).

Hydroxylaminisodisulfonat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2HN:(OSO_3)(SO_3) \cdot 2\,H_2O$; dunkelgelb; zieml. schwer löslich[200]).

Selenat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SeO_4$, aus Chlorid und Ag_2SeO_4, gelb[164]). *Löslichkeit* in Wasser bei 20°: 0,0092 Mol/l[163]).

Chromat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2CrO_4$, tetragonal mit a:c = 1:1,4901[466]). *Löslichkeit* in Wasser bei 18°: 0,00310 Mol/l[188]).

Bichromat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7$, *Löslichkeit* in Wasser bei 18°: 0,0160 Mol/l[188]).

Nitrat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3$, wird aus dem Chlorid oder Sulfat durch HNO_3 gefällt[45]). Es entstehen zuerst hellgelbe Nadeln (α-Form, instabil), die nach längerer Zeit in hellbraune Kleinkrystalle (β-Form, stabil) übergehen. Umwandlungswärme 0,45 kcal[447]). Löslichkeit der α-Form bei 0°: 0,00546 Mol/l; bei 20°: 0,01483 Mol/l[447, 163]); der β-Form bei 0°: 0,00494 Mol/l[163]); bei 18°: 0,0119 Mol/l[188]); bei 20°: 0,01298 Mol/l[163]). — Das elektr. Leitvermögen ist von Dhar[123]) bestimmt worden.

Sulfoacetat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4](SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$, aus Hydroxyd + $HSO_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$; ockergelb[471]).

Pikrat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4](C_6H_2N_3O_7)$. Löslichkeit bei 18°: 0,00561 Mol/l[188]), vgl.[163]).

Hexafluorosilicat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SiF_6$. Löslichkeit bei 18°: 0,0110 Mol/l[188]).

Salze metallhaltiger Komplexanionen.

$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]AuCl_4$, braungelb[26]). Lösl. bei 20°: 0,017 Mol/l[163]). — $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2PtCl_6$, gelb[26]); Lösl. bei 0°: 0,00233 Mol/l[163]). — $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2IrCl_6 \cdot 3\,H_2O$, goldgelb[173]); $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2IrBr_6$, bronzefarb.[197]).

$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3[Co(NO_2)_6]$, orangerotes Krystallpulver, rhomb. Tafeln und Prismen[26]), vgl. die analoge 1,2-Verbindung.

$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$, gelbbraune Nadeln[26]); D 32,5° = 2,0291[146]). Löslichkeit bei 0°: 0,000096 Mol/l; bei 20°: 0,000355 Mol/l[163]); bei 32,5°: 0,000802 Mol/l[146]). Leitvermögen bei[317]).

Literatur S. 831.

Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co\,en_2]X$ *).

Die von Werner, Humphrey[55]) entdeckten cis- und trans-Salze dieser Reihe lassen sich aus $[Cl_2Co\,en_2]$-, $[(NO_2)Cl\cdot Co\,en_2]$-salzen durch Nitrit, sowie aus $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$-salzen durch Äthylendiamin gewinnen[448]); jedoch hat sich die Erhitzung von Kaliumhexanitro-kobaltiat mit Äthylendiamin am besten bewährt[55, 448, 106]):

$$[(NO_2)_6Co]K_3 + 2\,en \rightarrow [(NO_2)_2Co\,en_2]NO_2 + 3\,KNO_2.$$

Es bilden sich hierbei cis- und trans-Verbindungen nebeneinander. Beim Erkalten scheidet sich zunächst cis-(Flavo)-nitrit aus, dann ein Gemisch von diesem und trans-(Croceo)-nitrit, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können[55, 449]).

Konstitutionsbeweisend sind die analytischen Tatsachen und das Leitvermögen, das die Valenz des Kations eindeutig dartut. Über Struktur und Bindung der NO_2-gruppe s. Dinitritosalze, S. 761. Die cis-Konfiguration der Flavoreihe wird dadurch bewiesen, daß diese Salze in optische Antipoden gespalten worden sind[449, 132]).

Die $[(NO_2)_2Co\,en_2]$-salze sind gelb bis braun; die 1,6-Verbindungen sind heller und besser löslich als 1,2-Salze; sie krystallisieren vielfach mit H_2O. Über wechselseitige Umwandlung der Isomeren s. unten. Durch HCl wird die 1,2-Reihe in grünes $[Cl_2Co\,en_2]Cl$, die 1,6-Reihe in rotes $[NO_2\cdot Cl\cdot Co\,en_2]Cl$ verwandelt[448, 55]).

Das Absorptionsspektrum der cis-Salze, von Angerstein[136]) gemessen, zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 450,0 und 320,0 mμ. Die Kurve der 1,6-Salze ist wenig nach rot verschoben und besitzt eine dritte Bande im Ultraviolett. Die Absorptionskurven der optischen Antipoden der cis-Reihe sind identisch[136]).

Das Leitvermögen der Chloride, Nitrite, Nitrate ist gemessen[55]).

Cis-Reihe, 1,2-$[(NO_2)_2Co\,en_2]X$ (en-Flavosalze).

Die Salze sind braun bis dunkelbraun gefärbt, in Wasser weniger löslich als die trans-Salze. Daher fällen einige Reagenzien, die Lösungen der Croceosalze nicht verändern, die entsprechenden Flavosalze, so K_2CrO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$, $Na_2S_2O_3$. Außerdem werden braune Niederschläge mit $K_2Cr_2O_7$, KCNS, H_2SiF_6 erhalten.

In wäßriger Lösung geht 1,2-Nitrat bei längerem Kochen in 1,6-Nitrat über. Durch vorsichtiges Erwärmen desselben Salzes mit konz. HCl gelingt es, die eine Nitrogruppe gegen Chlor auszutauschen unter Bildung von cis-Chloro-nitro-diäthylendiamin-nitrat (vgl. trans-Salze).

Racemate.

Chlorid, $[(NO_2)_2Co\,en_2]Cl$ wird aus dem Nitrit beim Zusatz von Harnstoff und konz. HCl erhalten. Es bildet breite, braune, in Wasser etwas lösliche Tafeln[55]).

Bromid, $[(NO_2)_2Co\,en_2]Br$. Dunkelbraune[55]), monoklin-prismatische Krystalle, a:b:c = 0,7873:1:0,537; $\beta = 117^0\,24'$[66]). D $15^0 = 2{,}001$[66]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}1935\cdot 10^{-6}$[152]), korr. nach[324]). Weniger löslich als Chlorid[55]).

Jodid, $[(NO_2)_2Co\,en_2]J$. Die Lösung der freien Base wird mit HJ neutralisiert. Rotbraune Prismen, Löslichkeit bei 22°: 0,56 g in 100 g Wasser[55]). — Perjodid, $[(NO_2)_2Co\,en_2]J\cdot J_3$, braune, leicht lösl. Krystalle[460]).

Rhodanid, $[(NO_2)_2Co\,en_2]SCN$. Gelbbraune, tafelige Krystalle[106]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}265\cdot 10^{-6}$[152]), korr. nach[324]).

*) Ursprünglich[55]) als Dinitritosalze bezeichnet; vgl. S. 761.

Hydroxyd, $[(NO_2)_2Coen_2]OH$, ist nur in Lösung (aus Chlorid + Ag_2O) bekannt. Starke Base, die bei der Darstellung der Salze Verwendung findet[55].

Sulfat, $[(NO_2)_2Coen_2]_2SO_4$, wird entweder aus der Base oder aus dem Nitrat durch Ammoniumsulfat dargestellt. Hellgelbe Nadeln; Löslichkeit bei 28°: 2,55 g/100 g Wasser[55, 449].

Nitrit, $[(NO_2)_2Coen_2]NO_2$, Darst. s. oben. Dunkelbraune monokline Prismen[449, 55], deren Gestalt und Dichroismus von Jaeger, Kahn[144] bestimmt wurden. Etwas löslich.

Nitrat, $[(NO_2)_2Coen_2]NO_3$, aus Nitrit + HNO_3[55]. Hellbraune, monoklinprismatische Säulen, D 18° = 1,813[66]. Löslichkeit bei 18°: 1,2 g/100 g Wasser[449].

Außerdem sind bekannt Selenocyanid[341], Salze der Chloro-platin- und Hexaselenocyan-platinsäuren[55, 341], sowie von $Cr(SCN)_6'''$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]'$[458].

Optisch aktive Verbindungen.

Die Spaltung der Äthylendiamin-Flavosalze erfolgt durch d-Camphersulfon- oder d-Brom-Camphersulfonsäure. Als weniger löslich scheiden sich zuerst l-$[(NO_2)_2Coen_2]$-camphersulfonat oder d-$[(NO_2)_2Coen_2]$-d-bromcamphersulfonat ab[449]. Eine Spaltung durch Fällung mit Alkohol konnte gleichfalls durchgeführt werden[132]. Aus den Camphersulfonaten gewinnt man durch NaJ die aktiven Jodide und aus diesen die weiteren Salze, die alle wasserfrei sind und starke Rotationsdispersion aufweisen.

Die folgende Zusammenstellung enthält für die aktiven Salze die spez. Drehung für die D-linie $[\alpha]_D$[449], die magnet. Suscept. χ nach Rosenbohm[152] und die Löslichkeit L = g/100 g H_2O[449].

		Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat	Perchlorat	Sulfat	Rhodanid
d-Form	$[\alpha]_D$ =	+ 49°	+ 42,5°	+ 34°	+ 41,5°	+ 39°	+ 45°	—
	$\chi \cdot 10^6$ =	—	− 0,24	—	− 0,218	− 0,219	− 0,198	− 0,257
	L (22°) =	—	—	0,49	4,36	—	1,63 (28°)	—
l-Form	$[\alpha]_D$ =	− 50°	− 44°	− 35°	− 41,5°	− 39,5°	− 45°	—
	$\chi \cdot 10^6$ =	—	− 0,239	—	− 0,219	− 0,218	− 0,198	− 0,256
	L (22°) =	—	—	0,46	4,17	—	1,71 (28°)	

Trans-Reihe, 1,6-$[(NO_2)_2Coen_2]X$ (en-Croceosalze).

Die Salze sind gelb bis braungelb, im allgemeinen leichter löslich als die cis-Salze. Absorptionsspektrum s. oben. Die Lösungen geben gelbe Niederschläge mit $K_2Cr_2O_7$, KCNS, $K_3Fe(CN)_6$, HBF_4, H_2SiF_6, Na_2HgCl_4. Ohne fällende Wirkung sind KBr, K_2CrO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$, $Na_2S_2O_3$[55]. Beim Eindampfen der Lösungen von Sulfat oder Jodid erfolgt Umlagerung in 1,2-Salze[448]. Umsetzung mit HCl s. oben.

Chlorid, $[(NO_2)_2Coen_2]Cl \cdot 2\,H_2O$. Muß wegen seiner Leichtlöslichkeit aus der Base mit HCl oder durch Umsetzung des Jodides mit Silberchlorid dargestellt werden. Große, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen[55].

Bromid, $[(NO_2)_2Coen_2]Br \cdot 2\,H_2O$, wird ähnlich dargestellt; hellbraun[55].

Jodid, $[(NO_2)_2Coen_2]J$, aus Nitrat und KJ. Hellbraune Krystalle[55]. Löslichkeit bei 22°: 2,652 g/100 g Wasser[449]. — Perjodid, $[(NO_2)_2Coen_2]J \cdot J_3$, graubraun, sehr lösl.[460].

Rhodanid, $[(NO_2)_2Coen_2]SCN$. Orangegelbe Krystalle[106]. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}266 \cdot 10^{-6}$[152], korr. nach [324].

Literatur S. 831.

Sulfat, saures, $[(NO_2)_2Coen_2]SO_4H$. Rötlichgelbe Nadeln, leicht löslich[106]). Neutrales Sulfat ist nicht darstellbar.

Nitrit, $[(NO_2)_2Coen_2]NO_2 \cdot 2\,H_2O$. Darstellung s. oben. Braune Krystalle[55]); monoklin-prismatisch, dichroitisch[144]).

Nitrat, $[(NO_2)_2Coen_2]NO_3$, aus Nitrit und HNO_3; große gelbe Tafeln[55]); monoklin-prismatisch, $a:b:c = 1{,}300:1:1{,}006$, $\beta = 106^0\,36{,}5'$; D $18^0 = 1{,}849$[66]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}198 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324]). Löslichkeit bei 22^0: 2,2 g/100 g H_2O[449]).

Außerdem sind bekannt Selenocyanid[341]), Salze der Chloro-platinsäuren[55]) und von $[Cr(CNS)_6]'''$ und $[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]'$[458]).

Dinitro-dipropylendiamin-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Copn_2]X$[52]).

Den allgemeinen Methoden zur Darstellung von Nitroverbindungen entsprechend, wird dieser Komplex durch Behandeln von Dichloro-dipropylendiamin-kobalti-chlorid mit Silber- oder Natriumnitrit dargestellt[52]):

$$[Cl_2Copn_2]Cl + 3\,AgNO_2 \rightarrow [(NO_2)_2Copn_2]NO_2 + 3\,AgCl.$$

Es ist dabei einerlei, ob man von dem cis- oder dem trans-Dichlorosalz ausgeht; immer bilden sich beide Isomere, vorwiegend doch die cis-(Flavo-)Verbindung. Die cis-Reihe ist auch allein bis jetzt untersucht worden.

Cis-Reihe, 1,2-$[(NO_2)_2Copn_2]X$.

Die Salze sind gelb bis orangegelb. Die Lösungen werden gefällt durch $K_2Cr_2O_7$, KCNS, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_6$, $(NH_4)_2SO_4$.

Chlorid, $[(NO_2)_2Copn_2]Cl$, aus dem Sulfat und $BaCl_2$. Gelbes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz[52]).

Sulfat, $[(NO_2)_2Copn_2]_2SO_4$. Aus der zuerst erhaltenen Lösung des Nitrites (siehe oben) wird ein Rohsulfat durch Ammoniumsulfat gefällt. Nach Umkrystallisieren stellt das Salz kleine, hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle dar[52]).

Außerdem sind durch Fällung dargestellt: Chloroplateat, Chloroplatoat, Dithionat, Rhodanid[52]).

Dinitro-propylendiamin-äthylendiamin-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]X$[147]).

Die ***Isomerieverhältnisse*** dieser Reihe sind recht verwickelt. Wie bei allen ähnlichen Diacidoverbindungen können die Nitrogruppen trans- und cis-Stellung einnehmen, und die racemischen cis-Salze sind in die optischen Antipoden spaltbar.

Nun besitzt aber Propylendiamin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (gekürzt pn) unsymmetrischen Bau, woraus sich weitere Isomerieerscheinungen ergeben:

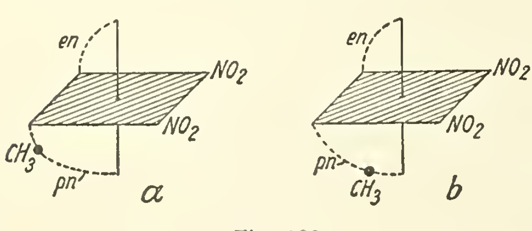


Fig- 188.

1. Jedes der 4 „normalen“ Isomeren (trans-Form, d-, l-, dl-cis-Form) kann entweder d- oder l- oder dl-pn enthalten.

2. In den cis-Verbindungen, nicht aber in den trans-Verbindungen kann das unsymmetrisch gebaute Propylendiamin in verschiedener Weise gebunden sein, nämlich entweder so, daß die Methylgruppe der schraffierten Fläche (Fig. 188) benachbart (a) oder von ihr entfernt (b) ist.

Die eine dieser Konfigurationen — unentschieden noch welche — charakterisiert die prismatische α-Form, die andere die nadelige β-Form.

Bei den aktiven Salzen kann also das Drehvermögen entweder nur durch aktives pn (C-aktiv) oder nur durch asymmetrisches Co (Co-aktiv) oder durch beide Ursachen (voll- oder doppelt-aktiv) hervorgerufen werden.

Das folgende Schema zeigt den Zusammenhang aller aktiven cis-Formen

d-pn				l-pn			
d-Co		l-Co		d-Co		l-Co	
α	β	α	β	α	β	α	β

Sie lassen sich hiernach kennzeichnen durch Angabe des Drehsinnes von Co und pn sowie der Zugehörigkeit zur α- oder β-Reihe.

Aus den 8 aktiven cis-Formen können drei Arten von Racematen entstehen:

1. Vollracemate, 2. Teilracemate, die im bezug auf pn Spiegelbilder sind, 3. Teilracemate, die im bezug auf Co Spiegelbilder sind. Da α- und β-Konfiguration keine Spiegelbilder darstellen, so können nur α-Formen unter sich und β-Formen unter sich zu Racematen zusammentreten.

Zunächst seien alle Isomeren aufgezählt:

I. Trans-(Croceo-)Verbindungen.

a) trans-d-pn (C-aktiv) b) trans-l-pn (C-aktiv) c) trans-dl-pn (racemisch).

II. Cis-(Flavo-)Verbindungen.

Optisch aktive Salze.

Prismatisch	α, d-pn, d-Co	α, d-pn, l-Co	α, l-pn, d-Co	α, l-pn, l-Co
Nadelig	β, d-pn, d-Co	β, d-pn, l-Co	β, l-pn, d-Co	β, l-pn, l-Co

Teilracemate.

Co-racemisch	pn-racemisch
α, d-pn, d-Co + α, d-pn, l-Co	α, d-pn, d-Co + α, l-pn, d-Co
β, d-pn, d-Co + β, d-pn, l-Co	β, d-pn, d-Co + β, l-pn, d-Co
α, l-pn, d-Co + α, l-pn, l-Co	α, d-pn, l-Co + α, l-pn, l-Co
β, l-pn, d-Co + β, l-pn, l-Co	β, d-pn, l-Co + β, l-pn, l-Co

Vollracemate.

α, d-pn, d-Co + α, l-pn, l-Co	β, d-pn, d-Co + β, l-pn, l-Co
α, d-pn, l-Co + α, l-pn, d-Co	β, d-pn, l-Co + β, l-pn, d-Co

Darstellung. Vom Trinitro-triammin-kobalt (S. 787), das aus dem Erdmannschen Salz gewonnen wird, kommt man durch Einwirkung von Äthylendiamin zuerst zum $((NO_2)_3Co \cdot en \cdot NH_3)$; dieses verliert bei Einwirkung von Propylendiamin eine NO_2- und eine NH_3-Gruppe und geht dadurch in $[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]NO_2$ über. Bei dieser Arbeitsweise erhält man eine Lösung, die cis- und trans-Salz enthält; mit Alkohol wird aus ihr das cis-(Flavo-)Nitrit gefällt, während aus der Lösung das trans-(Croceo-)Nitrit gewonnen werden kann. Aus den Nitritlösungen sind die übrigen Salze durch Säuren oder Salze der betreffenden Anionen bei 0° zu fällen.

Bei Anwendung von racemischem Propylendiamin erhält man racemisches trans- und vollracemisches cis-Salz. Geht man von einem aktiven Propylendiamin aus, so erhält man natürlich nur eine trans-Form und von den cis-Formen die pn-aktiven, Co-racemischen Produkte.

Die weitere Verarbeitung der cis-Salze findet man unten.

Literatur S. 831.

Trans-Reihe, 1,6-$[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]X$.

Darstellung siehe oben. Die folgenden C-aktiven Verbindungen sind mit den beiden aktiven Propylendiaminen gewonnen worden.

Chlorid, $[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]Cl$. Goldgelbe Nädelchen, in Wasser weniger löslich als Bromid und Nitrit. Die spezifische Drehung hat folgende Werte: für d-pn-Chlorid $[\alpha]_D = -11^0$, für l-pn-Chlorid $[\alpha]_D = +12^0$.

Bromid, $[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]Br$. Braune Krystallaggregate, in Wasser leicht löslich. Spez. Drehung des d-pn-Bromides $[\alpha]_D = -10^0$, des l-pn-Bromides $[\alpha]_D = +10^0$.

Nitrit, $[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]NO_2$. Gelbe Nädelchen, sehr leicht löslich. Spez. Drehung des d-pn-Nitrites $[\alpha]_D = -12^0$, $[\alpha]_E = -22^0$, des l-pn-Nitrites $[\alpha]_D = +12^0$, $[\alpha]_E = +22^0$.

Cis-Reihe, 1,2-$[(NO_2)_2Co \cdot pn \cdot en]X$.

Die bei der Trennung von cis- und trans-Verbindungen durch Alkohol sich ergebenden cis-Salze sind in allen Fällen in bezug auf Co racemisch, und außerdem stellen sie ein Gemisch der prismatischen α-Form und der nadeligen β-Form dar; durch Auslesen lassen sich α- und β-Kristalle trennen.

Um die mit d- oder l-pn hergestellten Co-racemischen Stoffe in die vollaktiven Salze überzuführen, verwandelt man die zuerst erhaltenen Nitrite durch Verreiben mit NaBr in Bromide und führt diese durch Silber-d-Bromcamphersulfonat in die Bromcamphersulfonate über, welche durch weitgehende fraktionierte Kristallisation in die optischen Antipoden zerlegt werden. Man erhält so aus jedem der aktiven Propylendiamine 4 Bromcamphersulfonate, deren Konfiguration sich aus der Zugehörigkeit zur α- oder β-Reihe und aus dem Drehungsvermögen ergibt.

Spezifische Drehungen [α] der vollaktiven Bromcamphersulfonate.

	d-pn-Reihe				l-pn-Reihe			
	α, d-Co	α, l-Co	β, d-Co	β, l-Co	α, d-Co	α, l-Co	β, d-Co	β, l-Co
$[\alpha]_D$ =	+ 60°	+ 10°	+ 20°	0°	+ 62°	+ 106°	+ 70°	+ 130°
$[\alpha]_E$ =	+ 30°	+ 100°	+ 120°	+ 140°	+ 80°	+ 10°	+ 92°	+ 14°
	Co-Antipoden		Co-Antipoden		Co-Antipoden		Co-Antipoden	

Bromide.

Die vollaktiven Bromcamphersulfonate werden durch HBr in die entsprechenden Bromide übergeführt. Die weiterhin beschriebenen Teil- und Vollracemate sind meist durch Vermischen gleicher Mengen aktiver Salze erhalten worden.

Vollaktive Bromide.

d-pn-Reihe	$[\alpha]_D$		l-pn-Reihe	$[\alpha]_D$	
α, d-Co	— 30°	Co-Antipoden, bräunliche Prismen,	α, d-Co	+ 60°	Co-Antipoden
α, l-Co	— 60°		α, l-Co	+ 30°	
β, d-Co	— 6°	Co-Antipoden, braungelbe Nadeln, weniger löslich als Prismen	β, d-Co	+ 108°	Co-Antipoden
β, l-Co	— 108°		β, l-Co	+ 6°	

Drehungswerte bei verschiedenen Wellenlängen (Rotationsdispersion).

Tabelle 16 zeigt die Drehungen der aktiven Bromide bei Wellenlängen zwischen 643,2 und 492 mμ. In den Überschriften ist jedes Bromid durch die Angabe der Reihe (α und β) und des Drehsinnes von pn und Co gekennzeichnet.

Literatur S. 831.

Tabelle 16.
$[\alpha]_D$ (Grade) für vollaktive Bromide.

λ	α l-pn d-Co	α d-pn l-Co	α l-pn l-Co	α d-pn d-Co	β l-pn l-Co	β d-pn d-Co	β l-pn d-Co	β d-pn l-Co
643,25	+ 11	— 12	+ 10	— 10	0	0	+ 23	— 23
626	+ 23	— 24	+ 20	— 20	0	0	+ 49	— 48
607,5	+ 38	— 38	+ 24	— 26	+ 6	— 6	+ 78	— 78
590	+ 60	— 60	+ 30	— 30	+ 6	— 6	+ 108	— 108
574	+ 100	— 98	0	0	0	0	+ 190	— 192
560	+ 160	— 160	— 60	+ 60	— 70	+ 68	+ 310	— 312
554	+ 240	— 240	— 100	+ 98	—	—	—	—
548	+ 240	— 240	— 50	+ 48	— 150	+ 150	+ 312	— 312
537	+ 70	— 72	0	0	— 72	+ 70	+ 200	— 200
530	0	0	—	—	0	0	—	—
527	— 60	+ 60	+ 200	— 200	+ 320	— 320	0	0
517	— 30	+ 30	+ 320	— 316	+ 320	— 320	— 110	+ 112
507,5	0	0	+ 320	— 316	+ 270	— 266	— 60	+ 60
499	+ 80	— 78	+ 200	— 200	+ 200	— 200	0	0
492	+ 160	— 156	+ 140	— 136	+ 150	— 150	+ 240	— 238

Teilracemate (Co-racemisch, pn-aktiv)

	d-pn-Reihe	$[\alpha]_D$	l-pn-Reihe	$[\alpha]_D$
Prismen:	α, d-Co + α, l-Co	− 45°	α, d-Co + α, l-Co	+ 45°
Nadeln:	β, d-Co + β, l-Co	− 57°	β, d-Co + β, l-Co	+ 57°

Teilracemate (Co-aktiv, pn-racemisch)

α-Reihe braune, rhomboëdrische Prismen	$[\alpha]_D$	β-Reihe gelbe Nadeln	$[\alpha]_D$
dl-pn, d-Co	+ 15°	dl-pn, d-Co	+ 51°
dl-pn, l-Co	− 15°	dl-pn, l-Co	− 51°

Die spezifischen Drehungen bei verschiedenen Wellenlängen (Rotationsdispersion) sind auch für alle Teilracemate der Bromide gemessen und in Kurven dargestellt; bemerkenswert ist, daß die Co-racemischen Teilracemate im Gegensatz zu den übrigen keine anormale Rotationsdispersion zeigen.

Optisch aktive Rhodanide. Die aktiven Rhodanide sind aus den Bromiden durch Verreiben mit KCNS erhalten worden. Die Salze der α-Reihe sind bräunlichgelbe Prismen, die der β-Reihe gelbe Nadeln. Die Drehwerte findet man in Tabelle 17.

Optisch aktive Sulfate werden aus den Bromiden durch Ammoniumsulfat erhalten. Ihre Drehwerte findet man in der folgenden Tabelle:

Tabelle 17.
Spez. Drehungen der Rhodanide (R) und der Sulfate (S).

	α-Reihe				β-Reihe			
	d-pn		l-pn		d-pn		l-pn	
	d-Co	l-Co	d-Co	l-Co	d-Co	l-Co	d-Co	l-Co
R $[\alpha]_D$ =	−32°	− 64°	+ 64°	+ 32°	− 6,5°	− 109°	+ 109°	+ 6,5°
S $[\alpha]_D$ =	−32°	− 63°	+ 63°	+ 32°	− 7°	− 112°	+ 112°	+ 7°

Literatur S. 831.

Man sieht beim Vergleich mit den Bromiden, daß das Anion auf die spezifischen Drehungen nur einen geringen Einfluß ausübt.

Dinitro-di(2,4-diaminopentan)-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co \cdot ptn_2]X$[287]).

($ptn = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, α- oder β-).

Die Salze beider Formen des Diamines (s. S. 660) sind durch Erwärmen von Kaliumhexanitrokobaltiat mit dem Diamin erhalten worden.

Bromid $[(NO_2)_2Co \cdot \alpha\text{-}ptn_2]Br \cdot H_2O$; braungelbe, monoklin-prismatische Krystalle, D 18° = 1,537[287]).

Nitrat $[(NO_2)_2Co \cdot \alpha\text{-}ptn_2](NO_3)$. Orangefarbige monokline Prismen; D 17° = 1,397[287]).

Nitrat $[(NO_2)_2Co \cdot \beta\text{-}ptn_2](NO_3)$. Gelbbraune, triklin-pinakoidale Krystalle[287]).

Dinitro-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co \cdot tn_2]X$[106]).

($tn = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$).

Das Nitrit dieser Reihe wird durch Erwärmen von Kaliumkobaltinitrit mit einer Lösung von Trimethylendiamin gewonnen[76, 106]):

$$[(NO_2)_6Co]K_3 + 2\,tn \rightarrow [(NO_2)_2Co\,tn_2]NO_2 + 3\,KNO_2.$$

Die übrigen Salze werden durch geeignete doppelte Umsetzung dargestellt. Sie sind braun bis gelb von verschieden großer Löslichkeit. Die Lösungen geben mit KBr, KJ, NH_4CNS, $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, $HAuCl_4$, H_2PtCl_6 gelbe, z. T. krystallinische Niederschläge.

Die unten angeführten Salze sind sämtlich trans-Verbindungen, wie ihre leichte Überführung durch HCl in Nitro-chloro-di(trimethylendiamin)-salz beweist (vgl. die trans-en-Salze, S. 751).

Chlorid $[(NO_2)_2Co\,tn_2]Cl \cdot H_2O$. Braune monokline Krystalle, sehr löslich[106]).

Bromid ($1\,H_2O$). Bräunlichgelbe monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich[106]).

Jodid ($2\,H_2O$). Gelbe, rhombische Prismen, pleochroitisch, schwerlöslich[106]).

Nitrit ($0\,H_2O$). Gelbbraune, derbe Krystalle, pleochroitisch; löslich[106]).

Nitrat ($0\,H_2O$). Gelbe, rhombische Tafeln; löslich[106]).

Dinitro-dipyridin-diammin-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co \cdot py_2(NH_3)_2]X$[88]).

In dieser Reihe sind 5 stereoisomere Formen möglich (s. Isomerie S. 632).

Nur eine von diesen Reihen ist bis jetzt bekannt, nämlich die mit den 2 Nitrogruppen in trans-Stellung. Welche Konfiguration dem Komplex im übrigen zukommt, steht noch nicht fest.

Die Verbindungen werden bei freiwilliger, durch Erwärmen auf 60° beschleunigter Umwandlung der 1,6-Dinitrito-dipyridin-diammin-salze (S. 762) erhalten:

$$1,6\text{-}[(ONO)_2Co \cdot py_2(NH_3)_2]X \rightarrow 1,6\text{-}[(NO_2)_2Co \cdot py_2(NH_3)_2]X.$$

Bromid $[(NO_2)_2Copy_2(NH_3)_2]Br$. Hellgelbe Nadeln, löslich[88]).

Dithionat $[(NO_2)_2Copy_2(NH_3)_2]_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$, gelbes Pulver, wenig löslich[88]).

Nitrat ($0\,H_2O$). Bräunlichgelbe Prismen, ziemlich leicht löslich[88]).

Dinitro-aquo-triammin-kobalti-salze, $[(NO_2)_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Lösungen von Dinitro-chloro-triammin-kobalt, das nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Werner und Miolati[37]) außerordentlich rasch hydratisiert

wird, enthalten Salze dieser Reihe. Durch Umsetzung mit Silberhydroxyd erhält man eine Lösung des Hydroxydes, deren Leitvermögen von Lamb und Yngve[162]) gemessen ist (α = klass. Dissociationsgrad):

Mol/l × 10^3	l/Mol	μ (0°) (Ohm^{-1})	α (0°) %	μ (25°) (Ohm^{-1})	α (25°) %
5,413	184,8	52,4	39,0	92,1	37,0
1,085	921,7	48,6	36,0	90,2	36,0
0,2176	4595	54,2	40,0	120,0	48,0
0	∞	(134,5)		(251,6)	

Die geringe und durch ein Minimum auffällige Leitfähigkeit wird vielleicht durch folgende Gleichgewichtsreaktion erklärt:

$$[(NO_2)_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]OH \rightarrow [(NO_2)_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_3]^0 + H_2O,$$

d.h. es wird, wie in anderen Fällen bei Hydroxyden von Aquokomplexen, ein Hydroxokomplex, in diesem Falle nichtdissociiert, gebildet[301]).

Nitro-chloro-tetrammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Darstellung. Man erhält das Chlorid dieser Reihe, $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl$, wenn ein 1,6-Dinitro-tetramminsalz mit Salzsäure[30, 45, 450]) oder ein 1,6-Dichloro-tetrammin-salz mit Natriumnitrit[318]) behandelt wird. Die aus der Wasserlösung des Chlorides durch Umsetzungen gewonnenen z. T. roten, z. T. braungelben wasserhaltigen Salze wurden von Jörgensen[30]) als $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$ aufgefaßt, während Werner[445]) nur für die braungelben Verbindungen diese Formel gelten läßt, die roten Halogenide aber als $[NO_2 \cdot X \cdot Co(NH_3)_4]X$ (X = Cl, Br) (Esohydrate) betrachtet. Er konnte dann selbst[446]) noch aus eiskalten Lösungen des Ausgangschlorides wasserfreies Bromid, Jodid, Rhodanid erhalten. Meyer, Gröhler[342]) schließen sich der ursprünglichen Auffassung von Jörgensen[30]) an. Vgl. hierzu die Reihe $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$ S. 704, wo Werners Auffassung begründet wird.

Eigenschaften. Die $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]$-salze sind orange-braunrot und in Wasser nicht sehr gut löslich[446]). Die Farbe der Lösungen ist anfangs braun, wird aber bald gelb infolge Bildung von Nitro-aquo-tetrammin-salz (s. oben). Gleichzeitig erfährt die Leitfähigkeit eine schnelle Steigerung. Das molare Leitvermögen des Chlorides bei 0° und v = 240 ist nach Werner und Miolati[37]) unmittelbar = 72,5, nach 70 Minuten schon 111 Ohm^{-1}.

Die Absorption der wäßrigen Lösungen kommt nach dem Gesagten nicht diesem Komplex, sondern dem Nitro-aquo-tetrammin-komplex zu[105, 317]).

Beide Acidogruppen sind ziemlich leicht beweglich; mit Natriumnitrit wird 1,6-Dinitro-tetrammin-salz, mit Ammoniak Nitro-pentammin-salz, mit Salzsäure 1,6-Dichloro-tetrammin-salz gebildet[30]). Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch diese Salze trans-Verbindungen sind.

Chlorid $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl$. Darst. s. oben; bräunlichrote Nadeln[30, 45, 450]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}16 \cdot 10^{-6}$ [152]); korr. nach [324]). Lichtabsorption und elektr. Leitvermögen s. oben; desgl. Umsetzungen.

Chlorid-Hydrat $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ (Esohydrat nach Werner, Nitro-aquo-chlorid nach Jörgensen[30])). Entsteht aus der schwach sauren Lösung des Anhydrides in roten Tafeln[30, 446]).

Bromid $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Br$; Darst. s. oben; orangerotes Krystallpulver[446]).

Jodid $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]J$, wie das Bromid[446]).

Literatur S. 831.

Rhodanid ($0\,H_2O$), rotbraunes Krystallpulver[446]).

Nitrat konnte nur im Gemisch mit $[NO_2 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_4](NO_3)_2$ erhalten werden[446]).

Nitro-chloro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co \cdot en_2]X$.

Bei Einwirkung von Natriumnitrit auf säurefreies 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$ wird sowohl cis- wie trans-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]$-salz gebildet; aus der Lösung dieses Rohproduktes läßt sich durch wenig HNO_3 das 1,2-Nitrat, durch HCl das 1,2-Chlorid abscheiden, während die 1,6-Salze in Lösung bleiben und aus dieser gewonnen werden können. — Beim längeren Erhitzen einer 1,2-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]$-lösung tritt Umlagerung in 1,6-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]NO_3$ ein, das auf diese Weise darstellbar ist[57, 106]).

Für die Konstitution beider Reihen ist das Ausbleiben der analytischen Reaktion des Cl' und NO_2' von Bedeutung. Die Konfiguration der cis-Reihe wird insbesondere durch ihre Spaltbarkeit in opt. Antipoden bewiesen (s. unten).

Cis-Reihe, 1,2-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]X$[57, 106]).

Darstellung s. oben. Die cis-Salze gehen durch HCl bei Raumtemp. in ein Gemisch von 1,2- und 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$ über; sie treten mit flüssigem NH_3 nicht in Reaktion.

Racemate.

Chlorid, 1,2-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]Cl$; Darst. s. oben. Hellrote Nadeln[57, 106]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}262 \cdot 10^{-6}$ [152]); korr. nach [324]). Löslichkeit bei 12°: 5 g/100 g H_2O, bei 40°: 10 g/100 g H_2O[57]).

Bromid ($0\,H_2O$) aus Chlorid + KBr, wenig löslich in der Kälte[57]).

Jodid ($0\,H_2O$) aus Chlorid + KJ; rotes Krystallpulver, sehr wenig lösl.[57]).

Rhodanid ($0\,H_2O$) aus Chlorid + KCNS; ziegelrote Mikropyramiden, wenig löslich[57, 106]).

Saures Sulfat ($0\,H_2O$), rot ohne Krystallform, sehr wenig löslich[57]).

Nitrit ($0\,H_2O$), rote Mikroprismen, in H_2O löslich[57, 106]).

Nitrat ($0\,H_2O$), aus Chlorid + HNO_3, blaßrote Blättchen (Nadeln), sehr wenig löslich[57, 106]). Übergang in 1,6-Nitrat s. oben.

Optisch-aktive Salze.

Die Spaltung des cis-Chlorides erfolgt nach Werner[108]) am einfachsten durch Zusatz von Ammonium-d-camphersulfonat, wobei zuerst l-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]$-d-camphersulfonat ausfällt, während die Lauge mit Ammonium-d-bromcamphersulfonat die d-Komponente liefert. Die spez. Drehung der aktiven Chloride für die D-linie betragen: $[\alpha]_D = \pm 25^0$ (in HCl-lösung). Die Drehungen steigen schnell an (Mutarotation), indem in den Lösungen unter Farbwechsel: rot → gelb Nitro-aquo-chlorid gebildet wird; später tritt Racemisierung ein. Aus den aktiven Chloriden lassen sich aktive 1,2-$[(NO_2)_2Co\,en_2]$- und 1,2-$[NO_2 \cdot CSN \cdot Co\,en_2]$-salze herstellen.

Trans-Reihe, 1,6-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co \cdot en_2]X$.

Darstellung s. oben. Die trans-Salze reagieren nicht mit HCl, werden aber durch flüssiges NH_3 in 1,6-$[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]$-salze übergeführt.

Chlorid, 1,6-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]Cl \cdot H_2O$, aus Jodid + AgCl; irisierende dunkelrote Blättchen[56, 106]).

Jodid ($0\,H_2O$), aus Chlorid + KJ; bräunlich-orange Blättchen, wenig löslich[56]).

Literatur S. 831.

Rhodanid ($0\,H_2O$), aus Nitrat + KCNS; Nadeln, wenig löslich[56]).

Nitrit ($0\,H_2O$), aus Chlorid + $NaNO_2$, ziegelrot[56, 106]).

Nitrat ($0\,H_2O$), Darst. aus 1,2-Nitrat s. oben; aus der Lauge des rohen 1,2-Chlorides (s. oben) wird durch NH_4NO_3 rohes Nitrat erhalten[106]); granatrote, wetzsteinförmige Krystalle[56]); monokline Prismen mit a:b:c = 2,0432:1:2,3015, $\beta = 133^0 57'$; D 15^0 = 1,849[66]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0,232 \cdot 10^{-6}$ [152]); korr. nach [324]). Wenig löslich. — Durch konz. HNO_3 geht das Nitrat in ein saures Salz $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co en_2]NO_3 \cdot HNO_3$, ein rotes Krystallpulver über, das bei 110^0 alle freie Säure abgibt. Von Wasser wird saures Nitrat zerlegt[56]).

Nitro-chloro-dipyridin-diammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co \cdot py_2(NH_3)_2]X$[88]).

Bei der Darstellung dieses Komplexes geht man von 1,6-Dinitro-dipyridin-diammin-salz (S. 756) aus. Die Nitrogruppen, im allgemeinen sehr fest gebunden, zeigen eine gewisse Beweglichkeit, wenn sich zwei in trans-Stellung befinden. Eine von ihnen läßt sich dann ziemlich leicht gegen andere Acidogruppen austauschen. Man behandelt also in diesem Falle die oben erwähnte Dinitroverbindung mit konz. HCl, gibt Wasser bis zur Lösung hinzu und dann $(NH_4)NO_3$, worauf

Nitrat, $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co py_2(NH_3)_2]NO_3$ als blaurotes, in Wasser mit leuchtend roter Farbe lösliches Krystallpulver gefällt wird[88]).

Der Komplex enthält nicht weniger als vier verschiedene einwertige, koordinativ gebundene Gruppen, was eine bedeutende Zahl von Isomeren voraussehen läßt. Darüber ist aber bis jetzt nichts bekannt geworden.

Nitro-bromo-tetrammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Bei der Darstellung dieses Komplexes führt man Nitro-aquo-tetrammin-chlorid mit feuchtem Silberoxyd in eine Lösung von Nitro-aquo-tetrammin-hydroxyd über und setzt zur Lösung HBr:

$$[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](OH)_2 + 2\,HBr \rightarrow [NO_2 \cdot Br \cdot Co(NH_3)_4]Br + 3\,H_2O.$$

Bromid, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co(NH_3)_4]Br$. Tiefrotes Krystallpulver, in warmem Wasser leichtlöslich. Die Farbe macht es wahrscheinlich, daß das Salz eine cis-Verbindung ist[48]).

Bromid-Hydrat, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co(NH_3)_4]Br \cdot H_2O$ (Esohydrat) erhielt Werner[445]) als zinnoberrotes Pulver beim Behandeln von $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Br_2$ (ein Hydratisomeres) mit wenig Wasser. Dieselbe Verbindung ist von Jörgensen[30]) als $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Br_2$ (s. S. 704) beschrieben worden.

Nitro-bromo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co \cdot en_2]X$.

Cis-Reihe, 1,2-$[NO_2 \cdot Br \cdot Co\,en_2]X$[49]).

1,6-Dibromo-diäthylendiamin-bromid (S. 737) wird mit Natriumnitrit unter Wasser so lange verrieben, bis die grüne Verbindung (unter Umlagerung) in das rote cis-Nitrit übergegangen ist:

$$1,6\text{-}[Br_2Co en_2]Br + 2\,NaNO_2 \rightarrow 1,2\text{-}[NO_2 \cdot Br \cdot Co en_2]NO_2 + 2\,NaBr.$$

Das Nitrat der Reihe gibt, mit Silbernitrit behandelt, 1,2-(Flavo-)Dinitro-diäthylendiamin-nitrat, ist also selbst eine cis-Verbindung.

Racemate[49]).

Jodid ($0\,H_2O$). Rotbraun; löslich[49]).

Nitrat ($0\,H_2O$). Hellrote Nadeln; leicht löslich[49]).

Nitrit ($0\,H_2O$). Rot, leicht löslich[49]).

Literatur S. 831.

Optisch aktive Salze[491]).

Die Lösung des racemischen Nitrites gibt, mit NH_4-d-(bzw. l-)camphersulfonat versetzt, eine Fällung von Nitro-bromo-d-(bzw. l-)camphersulfonat. Das d-Campfersulfonat, in kaltem konz. HCl gelöst und mit Alkohol gefällt, gibt l-Nitro-bromo-diäthylendiamin-chlorid, das l-Camphersulfonat bei derselben Behandlung das d-Chlorid. Die übrigen unten angeführten aktiven Salze werden hieraus durch Verreiben mit festen Salzen oder Zusatz entsprechender Lösungen dargestellt.

d- und l-Chlorid (1 H_2O). Kleine rotbraune Nädelchen, $[\alpha]_D = \pm 84^0$.
d- und l-Perchlorat (0 H_2O). Rotbraune Schüppchen, $[\alpha]_D = \pm 75^0$.
d- und l-Bromid (0 H_2O). Rotbraun, weniger löslich als Chlorid, $[\alpha]_D = \pm 78^0$.
d- und l-Jodid (0 H_2O). Rotbraunes, schwer lösliches Pulver, $[\alpha]_D = \pm 73^0$.
d- und l-Rhodanid (0 H_2O). Rotbraune Schüppchen, $[\alpha]_D = \pm 84^0$.
d- und l-Sulfat (1 H_2O). Rotbraune Nädelchen, $[\alpha]_D = \pm 84^0$.
d- und l-Persulfat (0 H_2O). Rotbraunes Pulver, $[\alpha]_D = \pm 76^0$.
d- und l-Dithionat (2 H_2O). Rotbraune Nädelchen, $[\alpha]_D = \pm 74^0$.
d- und l-Nitrat (0 H_2O). Zimmtrotes Salz, $[\alpha]_D = \pm 84^0$.

Die Lösungen der aktiven Salze zeigen Mutarotation, indem die Drehungsbeträge innerhalb weniger Stunden um etwa 50% größer werden; gleichzeitig wird die rote Lösung gelb. Ursache ist die Verdrängung des Bromatoms durch H_2O und Bildung von Nitro-aquo-diäthylendiamin-salz.

Die Rotationsdispersion (beim d-Chlorid gemessen) ist anomal:

λ (mμ):	656.3	643.5	626	607.5	589.5	574	560
$[\alpha]$:	+ 32⁰	34⁰	59⁰	76⁰	85⁰	74⁰	− 26⁰

Trans-Reihe, 1,6-$[NO_2 \cdot Br \cdot Co\ en_2]X$[49]).

Nitrat, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co en_2]NO_3$. Das cis-Nitrat derselben Reihe wird in Lösung mehrmals eingedampft, wobei braune Krystallschuppen erhalten werden. Mit Silbernitrit behandelt, gehen sie in 1,6-(Croceo-)Dinitro-diäthylendiaminnitrat über, was ihre Konstitution darlegt[49]).

Nitro-bromo-di (trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot Br Co \cdot tn_2]X$[76]).

Bromid, $[NO_2 \cdot Br \cdot Co \cdot tn_2]Br$. Wird aus dem Nitro-aquo-di(trimethylendiamin)-nitrat durch Einwirkung von Kaliumbromid erhalten. Es bildet ein schokoladenbraunes Krystallpulver, in Wasser leichtlöslich. Wie das Ausgangsmaterial ist auch diese Verbindung wahrscheinlich eine trans-Verbindung[76]).

Nitro-hydroxo-tetrammin-kobalti-salze, $[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Man erhält diese Salze[450]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf

$$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]X \text{ oder } [NO_2 \cdot H_2O \cdot Co(NH_3)_4]X_2$$

(s. S. 704). Sie sind rot und in Wasser sehr leicht löslich. Mit 1 H_2O krystallisieren Chlorid und Bromid; daher sind diese Salze rein formal ebenso gut als basische Nitro-aquo-tetrammin-salze, $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]Cl \cdot OH$, zu deuten[30]). Mit dieser Auffassung stimmt die für ein Hydroxo-salz ungewöhnlich stark alkalische Reaktion (Fällung von AgOH aus $AgNO_3$). Andererseits kann das wasserfrei krystallisierende Nitrat kein Aquo-salz sein; ferner nehmen die Salze unter Bildung von Bicarbonato-nitro-tetrammin-salz Kohlendioxyd auf, was auch zugunsten der Hydroxo-Formel spricht. In anderen Fällen ist nun festgestellt worden, daß bei Versuchen, Hydroxyde der Aquokomplexe darzustellen, immer

Literatur S. 831.

Hydroxo-salze entstehen[162, 301]. Wahrscheinlich liegt in Wasserlösung ein Gleichgewicht vor, das die basische Reaktion bedingt:

$$[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows [NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} + OH'.$$

Das Absorptionsspektrum des Komplexes ist von Shibata[317]) bestimmt worden.

Chlorid, $[NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$, aus $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4]Cl + NH_3$; zinnoberrote Mikroprismen, leicht löslich[30, 450]).

Bromid ($1 H_2O$), aus Nitrat + KBr, ziegelrotes Krystallpulver, leicht löslich[450]).

Nitrat ($0 H_2O$), aus $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](NO_3)_2 + NH_3$; rubinrote Nadeln, reichlich löslich[450]); *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}127 \cdot 10^{-6}$ [152]); korr. nach [324]).

Eine Besonderheit dieses Komplexes ist die Bildung „anormaler Oxoniumsalze". Während die Salze durch NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ unter Abgabe von NH_3 normal in $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$ übergehen, bilden sich mit NH_4Cl oder NH_4Br gleichfalls hellgelbe, schwach alkalisch reagierende Verbindungen

$$[(NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4)Cl]_2HCl \cdot 4\,H_2O \quad \text{oder} \quad [(NO_2 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4)Br]_2HBr \cdot 4\,H_2O,$$

die durch HCl oder HBr in normales $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2$-salz (s. S. 704) übergehen. Die angelagerte Säure der anormalen Salze soll koordinativ am Hydroxylsauerstoff des Komplexes gebunden sein[445]).

Dinitrito-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(O{:}NO)_2Co \cdot en_2]X$[88]).

Beim Eintritt von NO_2-Gruppen in den ammoniakalischen Komplex wird wahrscheinlich als erste Stufe eine Nitritoverbindung, die Gruppe ONO- enthaltend, gebildet; wegen der Unbeständigkeit derselben und ihrer leichten Umwandlung in die isomere Nitrogruppe, sind diese Zwischenstufen nur in wenigen Fällen faßbar (vgl. Xantho- und Iso-Xanthosalze, S. 699, 706), indem sie schon während der Darstellung in die beständigeren Nitroverbindungen übergehen. Die Reihe $[(ONO)_2Coen_2]X$ ist eines der seltenen Beispiele fester krystallisierter Nitritosalze, die allerdings nicht sehr haltbar sind, sondern in fester Form und noch schneller in Lösung in Nitrosalz übergehen.

Die Dinitritosalze werden dargestellt [88]), indem man Natriumnitrit auf eine Diaquo-diäthylenverbindung in essigsaurer Lösung einwirken läßt und dann durch Zusatz verschiedener Anionen die betreffenden Salze ausfällt. Dabei erhält man cis-Dinitrito- oder trans-Dinitritosalz, je nachdem man vom cis- oder trans-Diaquosalz ausgeht. Daß keine sterische Umlagerung hierbei eintritt, wird teils dadurch bewiesen, daß die Reaktion

$$1{,}2\text{-}[Co(H_2O)_2en_2]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 1{,}2\text{-}[(ONO)_2Coen_2]^{\cdot}$$

umkehrbar ist, teils dadurch, daß die ziegelrote trans-Verbindung beim Liegen in die hellgelbe 1,6-Dinitro-(Croceo-)verbindung übergeht, die ihrerseits durch die Umwandlung in den sehr charakteristischen 1,6-Nitro-chloro-diäthylendiaminkomplex leicht zu erkennen ist. Die cis-Verbindungen gehen dagegen in gelbbraune 1,2-Dinitro-(Flavo-)salze über, die deren charakteristische Reaktionen zeigen. Die Umwandlungen verlaufen schneller im Licht, beim Erwärmen oder in Lösung. Die Struktur der O:NO-Gruppe der Dinitritoverbindungen ergibt sich daraus, daß diese von Mineralsäuren schnell unter Bildung von Stickoxyden zersetzt werden, während bei Dinitrosalzen nur sehr langsame Einwirkung stattfindet.

Literatur S. 831.

Cis-Reihe, 1,2-$[(ONO)_2Coen_2]X$.

Braune oder braunrote Salze, die in Wasser wenig löslich sind*). Umwandlung in 1,2-Dinitrosalze s. oben. Mit HCl oder HBr geben sie cis-Diaquodiäthylendiaminsalze.

Bromid, 1,2-$[(ONO)_2Coen_2]Br$. Braunrot, ziemlich schwerlöslich. Geht bei 80° in 2 Stunden in Flavobromid über [88]).

Jodid, (0 H_2O). Schokoladenbraun; schwerlöslich. Wird bald chamoisbraun [88]).

Dithionat, (0 H_2O). Braun, fast unlöslich [88]).

Nitrat (0 H_2O). Rotbraune Krystalle. Wird allmählich braungelb [88]).

Trans-Reihe, 1,6-$[(ONO)_2Coen_2]X$ [88]).

Darstellung s. oben. Im allgemeinen gelbrote Salze, in Wasser leichter löslich als die cis-Salze*). Unbeständiger als diese; Umwandlung s. oben.

Chlorid 1,6-$[(ONO)_2Coen_2]Cl$. Gelbrot; leichtlöslich [88]).

Bromid (1 H_2O). Gelbrote Nadeln; löslich; bald gelb werdend [88]).

Jodid (0 H_2O). Bräunlich rot; löslich (weniger als das Bromid [88])).

Rhodanid (0 H_2O). Gelblich blaßrot; sehr unbeständig [88]).

Dithionat (0 H_2O). Ziegelrot; sehr schwerlöslich [88]).

Nitrat (0 H_2O). Dunkel braunrot; kleinkrystallin; wird bei 100° nach 3 Stunden gelb [88]).

Dinitrito-dipyridin-diammin-kobalti-salze, $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]X$ [88]).

Zur *Darstellung* dieser Salzreihe wird eine schwach essigsaure Lösung eines 1,6-$[HO\cdot Co\cdot H_2O\cdot py_2(NH_3)_2]$-salzes mit $NaNO_2$ versetzt und rasch mit dem gewünschten Anion gefällt. Die Verbindungen sind kupferrot bis gelbrot. Sie haben eine ziemlich kurze Lebensdauer, indem die instabile Nitritogruppe im Verlaufe einiger Tage oder Wochen in die beständige Nitrogruppe übergeht; bei erhöhter Temperatur erfolgt die Umwandlung in die gelben Dinitrosalze schneller. Durch Säuren erfolgt Rückbildung von $[Co(H_2O)_2py_2(NH_3)_2]X_3$ [88]).

Von den möglichen Isomeren ist nur eine Reihe bekannt, und zwar diejenige, die der Darstellung entsprechend die Nitritogruppen in trans-Stellung enthält. Die Konfiguration im übrigen ist nicht festgestellt.

Bromid $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]Br\cdot H_2O$. Kupferfarbige, wasserlösliche Krystallblättchen. Beim Behandeln mit konz. HCl entweicht salpetrige Säure und graugrünes trans-Diaquo-dipyridin-diammin-chlorid wird erhalten [88]).

Jodid $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]J\cdot H_2O$, bildet ebenfalls kupferfarbige, doch sehr schwerlösliche Krystallblätter; hält sich mehrere Tage unverändert [88]).

Rhodanid $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]SCN$. Amarantrote Krystallblätter, in Wasser sehr schwerlöslich; das beständigste aller untersuchten Salze [88]).

Dithionat $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]_2S_2O_6\cdot 4H_2O$. Gelbrote, in Wasser sehr schwerlösliche Nadeln; mehrere Wochen beständig [88]).

Nitrat $[(ONO)_2Copy_2(NH_3)_2]NO_3\cdot 1H_2O$. Mit Natriumnitrat gefällt, bildet das Salz bronzefarbige Krystallblätter, die trocken ziemlich beständig sind, indem sie erst in etwa 4 Wochen in das gelborange gefärbte Dinitro-nitrat verwandelt werden [88]).

---

*) Löslichkeitsangaben im Original unklar; die hier mitgeteilten Einzelangaben widersprechen einem Satz, wonach trans-Salze weniger löslich sind als cis-Salze.

Dinitrato-tetrammin-kobalti-salze, $[(NO_3)_2Co(NH_3)_4]X$.

Von dieser Reihe ist nur das

Nitrat $[(NO_3)_2Co(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$ dargestellt, und zwar durch Kochen von $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3$ mit HNO_3 (1,39); aus der dunkelroten Lösung scheiden sich nach Erkalten lebhaft rote wahrscheinlich trigonale Krystalle ab; das Wasser geht bei 95° fort. Das Hydrat hat D $^{25}/_4$ = 1,914, Mol.-Vol. = 173,0; das Anhydrid hat D $^{25}/_4$ = 1,940; Mol.-Vol.· = 161,4 [215]). Volumenbeziehungen zu anderen Nitratokobaltiaken s. „Allgemeine Einleitung" S. 636. Das Salz wird ebenfalls bei der Einwirkung von Malonsäure auf Diaquo-tetrammin-nitrat gebildet und wird seinerseits von Oxalsäure in Oxalato-tetrammin-nitrat umgewandelt [262]).

Dinitrato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(NO_3)_2Coen_2]X$.

Unsichere Angaben über Nitrat und saures Nitrat dieser Reihe liegen vor von Werner, Kreutzer [441]) und Schramm [262]).

Nitrato-nitro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[NO_3 \cdot NO_2 \cdot Coen_2]X$.

Von diesen Verbindungen ist nur das

1,6-Nitrat, 1,6-$[NO_3 \cdot NO_2 \cdot Coen_2]NO_3$ dargestellt. Gerb [60]) erhielt es aus einer mit $AgNO_3$ versetzten $[(NO_2)Cl \cdot Coen_2]NO_3$-lösung als hellgelbes Krystallpulver. Es entsteht auch nach Werner, Kreutzer [83, 106]) durch Erhitzen von 1,2-$[(NO_2)_2Coen_2]NO_3$-lösung mit HNO_3 unter Umlagerung, in chamoisfarbigen, leicht löslichen Krystallen. Die konz. Lösung gibt mit HNO_3 ein saures Nitrat $[NO_2 \cdot NO_3 \cdot Coen_2]NO_3 \cdot HNO_3$, das bei 100° alle freie Säure verliert.

Nitrato-nitro-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[NO_3 \cdot NO_2 \cdot Cotn_2]X$.

Nitrat $[NO_3 \cdot NO_2 \cdot Cotn_2]NO_3$. Wenn man die wäßrige Lösung des 1,6-Dinitro-di(trimethylendiamin)-nitrites mit Salpetersäure erwärmt, wird eine der Nitrogruppen, die wegen ihrer trans-Stellung leicht beweglich sind, gegen die Nitratogruppe ausgetauscht. Dem Salz kommt also ebenfalls die trans-Konfiguration zu. Das Nitrat bildet gelbe, monokline, wasserlösliche Krystalle [76]).

Phosphato-tetrammin-kobalti-salze.

Bei Einwirkung von $[Cl_2Co(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl$ auf Na_2HPO_4-lösung entstehen grüne uneinheitliche Pulver. Diese lösen sich nach Klement [353]) in stark ammoniakalischer $(NH_4)_3PO_4$-lösung, und aus der violetten Flüssigkeit scheiden sich violette rechteckige dünne Tafeln von $Co(NH_3)_4PO_4 \cdot 2H_2O$ oder $3H_2O$ ab, die sehr wenig löslich sind. Sie liefern mit HCl 1,2- und 1,6-$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$, mit Oxalsäure: $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]_2(C_2O_4)_3$ und werden deswegen und aus anderen Gründen als $[(NH_3)_4Co]OPO_3 \cdot aq$ (Co doppelt an zwei O gebunden) betrachtet. Die wässrige Lösung hat sehr geringes Leitvermögen und wird durch Ag nicht gefällt [353]). Als drittes Glied der Reihe: $[(NH_3)_6Co]PO_4$ $\quad [(NH_3)_5Co]{-}O{-}PO(O)(O)$ $\quad [(NH_3)_4Co]{-}O{-}PO$ (mit zwei weiteren O-Brücken Co—O—P) bietet dies Salz einiges Interesse.

Phosphato-di-äthylendiamin-kobalti-salze

Phosphato-di-propylendiamin-kobalti-salze

sind von Fröhlich [52]) durch Einwirkung von Na_3PO_4 auf konz. Lösung von 1,6-$[Cl_2 \cdot Coen_2]Cl$ und 1,6-$[Cl_2 \cdot Copn_2]Cl$ erhalten worden in Form rosaroter

Blättchen, die sich in Wasser wenig lösen. Für das pn-Salz wurde die Formel $[(PO_4)_2(Copn_2)_3]PO_4 \cdot 14H_2O$ aufgestellt, für das en-Salz war eine Formel nicht zu ermitteln; später hat Vogel[69]) eine analoge Zusammensetzung mit $7H_2O$ festgestellt. Die angegebene Formel entspricht völlig der Zusammensetzung der vorangehenden Tetramminreihe.

Acidogruppen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Dicyano-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(CN)_2Co \cdot en_2]X$.

Ein Selenocyanid dieser Reihe $[(CN)_2Coen_2]SeCN$, ist von Spacu und Armeanu[341]) durch Einwirkung von Kaliumselenocyanid auf Dichloro- oder Diisorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-salze dargestellt worden. Hellgelbes, wasserlösliches Salz.

Diisorhodanato-tetrammin-kobalti-salze, $[(SCN)_2Co(NH_3)_4]X$.

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Isorhodanato-pentammin-rhodanids (S. 709) hat Sand[62]) eine gelbe Verbindung isoliert, die als Jodid obiger Reihe betrachtet wird.

Diisorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(SCN)_2Co \cdot en_2]X$.

Beim Erwärmen einer 1,6-$[Cl_2Coen_2]Cl$-lösung mit KCNS erhielten Werner, Bräunlich[47]) 2 isomere Rhodanide obiger Zusammensetzung, von denen das eine leicht, das andere schwerlöslich war; jenes überwog, doch stieg die Menge des letzten bei zunehmender KCNS-Konz.; die Trennung der Isomeren erfolgte durch fraktionierte Krystallisation. Die aus dem leichtlöslichen Rhodanid erhaltenen leichtlöslichen Salze wurden zuerst als 1,2-Diisorhodanatoreihe, die schwerlöslichen Salze als 1,6-Dirhodanatoreihe betrachtet. Später hat Werner[106]) diese Deutung als irrtümlich erkannt: Beide Reihen sind Isorhodanatoverbindungen; bei den schwerer löslichen stehen die (SCN)-Gruppen in cis-, bei den leichter löslichen in trans-Stellung[64, 106]).

Cis-Reihe, 1,2-$[(SCN)_2Coen_2]X$[64,106]).

Allgemeine Darstellung s. oben; Chlorid wird auch durch Eindampfen einer salzsauren Lösung von Isorhodanato-nitro-diäthylendiamin-kobalti-rhodanid gewonnen[64, 106]). Die Salze sind rot, in Wasser mit leuchtend gelbroter Farbe nicht sehr gut löslich. Bei Oxydation des Chlorides mit H_2O_2 wird fast nur 1,2-Chloro-diäthylendiamin-ammin-salz gebildet, d. h. eine Isorhodanatogruppe wird normal und ohne Platzwechsel in Ammoniak übergeführt. Bei der Oxydation mit konz. HNO_3 und Eindampfen mit HCl aber wird hauptsächlich 1,6-Dichloro- neben wenig 1,2-Dichloro-salz gebildet. Die analytischen Reaktionen sind von Werner und Bräunlich angegeben worden[47]).

	Krystall-wasser	Farbe und Aussehen	Löslichkeit in Wasser ($g/1000\,g\ H_2O$)
Chlorid	1	Gelbrote Nadeln*) D 17° = 1,625 [66])	5,5 (25°) [106])
Bromid	1 (1/2)	Rote Blättchen	3,99 (25°) [106])
Jodid	0	Rote Nadeln	9,30 (24°) [106])
Sulfat	5—6	Gelbrote Tafeln	Schwerlöslich
Nitrat**)	0	Blutrote Prismen	3,94 (25°) [106])
Rhodanid	0	Blutrote Prismen	3,72 (25°) [106])

*) Monoklin-prismatisch, a : b : c = 0,4567 : 1 : 0,4576; β = 117° 5′ 40″.
**) Elektr. Leitvermögen zeigt geringe Zunahme[54]).

Literatur S. 831.

Ferner sind beschrieben: Perjodid $[(SCN)_2Coen_2]J \cdot J_2$[460]), Doppelsalze des Jodides mit HgJ_2 und PbJ_2[459]) sowie Salze von $[Cr(SCN)_6]'''$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]'$[458]).

Trans-Reihe, 1,6-$[(SCN)_2Coen_2]X$[47, 106]).

Darstellung s. oben; aus dem zuerst erhaltenen Rhodanid wird durch HCl Chlorid gewonnen und aus diesem oder jenem werden durch andere Säuren die entsprechenden Salze dargestellt. Eigenschaften s. unten. Die Oxydation mit H_2O_2 gibt 1,6-Diäthylendiamin-diammin-salz; konz. HNO_3 führt dagegen in ein Gemisch von 1,6-Chloro-ammin- und 1,6-Diammin-salz über[106]). Die analytischen Reaktionen sind bei Werner, Bräunlich[47]) angegeben.

Chlorid, $[(SCN)_2Coen_2]Cl \cdot H_2O$, Rubin- oder granatrote Tafeln[47]); monoklin-prismat. $a:b:c = 1{,}7279:1:2{,}0555$, $\beta = 117^0\,24^0$; $D\,17^0 = 1{,}511$[66]); leicht lösl., rubinrote Lösung[47]).

Bromid, $(1{,}5\,H_2O)$, granatrote trikline Tafeln, weniger lösl. als Chlorid[47]).

Jodid $(1\,H_2O)$, hellrote Nadeln, weniger lösl. als Bromid[47]). — Perjodid $(+J_2)$, ziegelrot, sehr lösl.[460]).

Rhodanid $(1\,H_2O)$, rubinrote Spieße, die beim Umkrystallisieren hellrote dünne Platten oder Blätter liefern; beide Formen verwittern leicht. Die zweite geht von selbst unter der Lauge in derbe schwarzrote Tafeln, wasserfrei, über[47]). Diese sind monoklin-prismat. mit $a:b:c = 1{,}1324:1:0{,}8067$; $\beta = 123^0\,19'$; $D\,17^0 = 1{,}704$[66]). Ziemlich schwer löslich[47]).

Bisulfat $[(SCN)_2Coen_2]SO_4H \cdot H_2O$, tiefrote Säulen oder Tafeln; leicht lösl.[47]).

Biselenat $(0\,H_2O)$, dem Sulfat ähnlich[203]).

Nitrat $(1\,H_2O)$, blutrote Prismen[47]), rhombisch mit $a:b:c = 1{,}2633:1:1{,}191$; $D\,16^0 = 1{,}587$[66]); das wenigst lösliche Salz dieser Reihe.

Ferner sind beschrieben die Salze von $[Cr(SCN)_6]'''$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]'$[458]).

Diisorhodanato-dipropylendiamin-kobalti-salze, $[(SCN)_2Copn_2]X$.

Das Rhodanid dieser Reihe wird durch Einwirkung von Kaliumrhodanid auf 1,6-Dichloro-dipropylendiamin-kobalti-chlorid erhalten[50, 89]). Isomerieerscheinungen sind hier nicht nachgewiesen worden. Bei der Oxydation mit Chlor werden Dipropylendiamin-diammin-salze gebildet; es liegt also der Isorhodanatorest vor. Die Lösungen der Salze sind rubinrot; sie werden gefällt durch HCl, HBr, KJ, H_2PtCl_6, nicht gefällt durch $H_2C_2O_4$, $Na_2S_2O_6$, $K_4Fe(CN)_6$.

Chlorid, $[(SCN)_2Copn_2]Cl \cdot H_2O$, aus Rhodanid + HCl; rubinrote hexag. Prismen; fast unlösl. in kaltem, löslich in warmem Wasser[89]).

Bromid $(1{,}5\,H_2O)$, aus Chlorid + HBr, dunkelgranatrote, rhomb. Prismen[89]).

Jodid $(1\,H_2O)$, aus Chlorid + KJ, braunrot; gibt mit Jod rotviolettes Polyjodid[89]).

Rhodanid $(1\,H_2O)$, rubinrote Nadeln oder Prismen, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich[89]).

Chlorostibanat $(0\,H_2O)$, aus Chlorid und $SbCl_3$-lösung, rote wenig lösl. Nadeln[89]).

Di(iso)rhodanato-$\beta\beta'\beta''$-triaminotriäthylamino-kobalti-salze,

$[(SCN)_2Cotren]X$. (tren $= N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$)[258]).

Die wahrscheinliche Konfiguration dieses Komplexes, in dem tren vierzählig ist, dürfte die umstehende (Fig. 189) sein (die fetten Striche bilden zusammen die Aminmolekel):

Literatur S. 831.

Die Acidogruppen stehen also in Kantenstellung, aber eine Spaltung in opt. Antipoden ist nicht möglich. Das Rhodanid wird dargestellt, indem eine Lösung von Aquo-pentammin-chlorid mit dem Hydrochlorid des Amines gekocht und dann mit Kaliumrhodanid versetzt wird. Durch Zusatz der entsprechenden Säuren werden die anderen Salze erhalten.

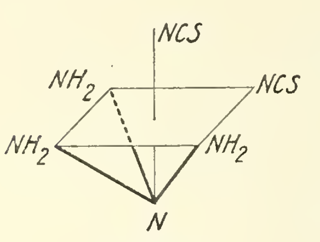


Fig. 189.

Chlorid, $[(SCN)_2Cotren]Cl$. Tiefrote Krystalle, Smp. 225°.

Nitrat, $[(SCN)_2Cotren]NO_3 \cdot H_2O$. Große tiefrote Prismen, Smp. 226°, in warmem Wasser leicht löslich.

Rhodanid, $[(SCN)_2Cotren]SCN \cdot H_2O$. Tiefrote Nadeln, die bei 208—210° unter Zersetzung schmelzen und in warmem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich sind.

Chloroplateat, $[(SCN)_2Cotren]_2PtCl_6$. Ziegelrotes Pulver, Smp. 203°.

Isorhodanato-fluoro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot F \cdot Coen_2]X$ [319]).

Ein Jodid ($0 H_2O$) dieser Reihe ist beschrieben worden[319]); zur Darst. wird $[F \cdot Coen_2NH_3](CNS)_2$ (S. 677) mit Wasser mehrfach eingedampft und die Lösung mit NaJ behandelt. Kleine rote, leicht lösliche Säulen.

Isorhodanato-chloro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Cl \cdot Coen_2]X$.

Die beiden stereoisomeren Formen dieser Reihe werden gleichzeitig erhalten, wenn trocknes und ganz säurefreies trans-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid in Lösung mit Kaliumrhodanid zum beginnenden Sieden erhitzt wird. Bei Abkühlung der tiefvioletten Lösung scheidet sich cis-Isorhodanato-chloro-diäthylendiamin-chlorid ab; die Mutterlauge enthält das Isomere desselben Salzes und dient als Ausgangsmaterial der trans-Reihe[106]).

Absorptionsspektra sind von Gordienko[119]) gemessen worden; er fand für cis-Chlorid Absorptionsmaxima bei 500 und 298 mμ, Minima bei 435 und 284 mμ; trans-Bromid ergab Maxima bei 556 und 325 mμ, Minima bei 462 und 300 mμ.

Cis-Reihe, 1,2-$[SCN \cdot Cl \cdot Coen_2]X$.

Die Salze sind rot in verschiedenen Tönen. In Wasser sind sie ziemlich schwerlöslich, lösen sich aber leicht in flüssigem Ammoniak. Beim Verdunsten der Lösung wird ein Rückstand von gleichen Mengen 1,2- und 1,6-Isorhodanato-diäthylendiammin-ammin-salz erhalten. Auch von der Nitrogruppe wird das Chloratom beim Erhitzen mit Natriumnitrit leicht verdrängt, es wird aber dabei nur cis-Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-rhodanid gebildet. Die Oxydation (des Chlorides) mit Wasserstoffperoxyd führt nicht zur Bildung von Chloro-diäthylendiamin-ammin-salz; es wird vielmehr der Isorhodanatorest völlig abgespalten und 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-chlorid gebildet. Wird aber die wäßrige Lösung von 1,2-Isorhodanato-chloro-diäthylendiamin-chlorid so lange stehen gelassen, bis die blaurote Farbe in gelbrot verändert ist, so gibt die Lösung nach Oxydation mit H_2O_2 und Eindampfen mit HCl ein Gemisch von 1,2- und 1,6-Chloro-diäthylendiamin-ammin-chlorid. Hierdurch wird bewiesen erstens, daß eine Isorhodanatoverbindung vorliegt, zweitens, daß die eben genannte gelbrote Lösung ein Gemisch von 1,2- und 1,6-Isorhodanato-aquo-diäthylendiamin-chlorid enthält.

Literatur S. 831.

Racemate.

Chlorid $[(SCN)Cl\cdot Coen_2]Cl$, Darst. s. oben; Reinigung über Perchlorat; bläulich rote Nadeln; Lichtabsorption der Lösung s. oben[106].

Perchlorat, rot, leicht löslich[106].

Bromid ($1{,}5\,H_2O$), dunkelrote Krystalle.

Sulfat ($0\,H_2O$), aus Perchlorat und Na_2SO_4; violettrot[106].

Dithionat $[(SCN)Cl\cdot Coen_2]_2S_2O_6\cdot H_2O$, aus Chlorid + $Na_2S_2O_6$, braunrote Nadeln, schwerlöslich[106]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}331 \times 10^{-6}$ [152], korr. nach [324].

Nitrat ($0\,H_2O$), blaurote Nadeln, wenig löslich[106].

Optisch aktive Salze[348].

Die Spaltung erfolgt durch Zusatz von Ammonium-l-bromcampher-sulfonat zur Chloridlösung, wobei zuerst d-$[(SCN)Cl\cdot Coen_2]$-l-bromcamphersulfonat auskrystallisiert; die l-Komponente ist durch NH_4-d-bromcamphersulfonat zu erhalten. Aus diesen aktiven Salzen werden zuerst die akt. Perchlorate und dann die anderen Salze gewonnen. Außer dem Bromid ($1{,}5\,H_2O$) sind die übrigen Salze wasserfrei. Folgende spez. Drehungen für die C-linie $[\alpha]_C$ wurden gefunden:

Anion:	Cl	ClO_4	Br	J	SCN	S_2O_6	NO_3
$[\alpha]_C$:	$\pm 93^0$	$\pm 76^0$	$\pm 82^0$	$\pm 69^0$	$\pm 88^0$	$\pm 78^0$	$\pm 86^0$

Beim Perchlorat wurde anomale Rotationsdispersion festgestellt[348, 339].

Trans-Reihe, 1,6-$[SCN\cdot Cl\cdot Coen_2]X$[106].

Die Salze sind blauviolett. In flüssigem Ammoniak sind sie leicht löslich und verwandeln sich dabei in ein Gemisch von cis- und trans-Isorhodanato-diäthylendiamin-ammin-salz, von jenem etwa 2 Mole, von diesem 1 Mol.[106], in Bestätigung der Regel von Uspensky und Tschibisoff[230].

Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd verläuft normal, d. h. es wird 1,6-Chloro-diäthylendiamin-ammin-salz gebildet. Chlor und Salpetersäure dagegen spalten die Isorhodanatogruppe ab, und es entsteht 1,6-Dichlorodiäthylendiamin-salz[106].

Beim Kochen mit Natriumnitrit wird eine isomorphe Mischung von 1,6-Chloro-isorhodanato- und 1,6-Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-rhodanid gebildet[106].

Erhitzung mit Kaliumrhodanid führt zur Bildung von 1,6-Diisorhodanatodiäthylendiamin-rhodanid, das, mit H_2O_2 oxydiert, normal 1,6-Diäthylendiamin-diammin-salz liefert.

Chlorid $[(SCN)Cl\cdot Coen_2]Cl$, dunkelviolette Blättchen[48].

Perchlorat ($0\,H_2O$), aus Bromid + $HClO_4$; violette Blättchen, schwerlöslich[106]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}323\cdot 10^{-6}$ [152], korr. nach [324].

Bromid ($2\,H_2O$), aus Rhodanid + HBr; blauviolette Krystalle, leicht lösl.[106].

Rhodanid ($0\,H_2O$), Darst. s. oben, dunkelviolette Blätter oder schwarze Tafeln, schwerlöslich [48, 88, 106]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}398\cdot 10^{-6}$ [152], korr. nach [324].

Dithionat ($0\,H_2O$), blauviolette Blättchen, wenig lösl.[106].

Bichromat ($0\,H_2O$), schokoladebraune Blättchen[88].

Literatur S. 831.

Nitrat ist nicht beschrieben, aber eine Doppelverbindung $[(SCN)Cl \cdot Co\,en_2](NO_3) \cdot AgNO_3$, die sich aus Bromid + $3AgNO_3$ in hellvioletten Nadeln bildet[106]).

Isorhodanato-bromo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot Br \cdot Co \cdot en_2]X$[106]).

Die cis- und trans-Komplexe werden gleichzeitig erhalten, wenn 1,6-Dibromo-diäthylendiamin-bromid-lösung mit Kaliumrhodanid erwärmt wird. Aus der abgekühlten, rotvioletten Flüssigkeit läßt sich das trans-Rhodanid mit Kaliumrhodanid bei geeigneter Konzentration allein ausfällen. Wenn aus der Lösung beide Isomere sich gleichzeitig absetzen, wird mit konz. $HClO_4$ cis-Perchlorat in Lösung gebracht und von dem schwerlöslichen trans-Perchlorat getrennt.

Zur cis-Reihe gelangt man außerdem, indem cis-Isorhodanato-aquo-diäthylendiamin-dithionat oder cis-Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-sulfat mit HBr längere Zeit erhitzt wird[106]).

Die Salze der trans-Reihe sind blau und geben bei der Oxydation mit H_2O_2 normalerweise 1,6-Bromo-diäthylendiamin-ammin-salz.

Die Salze der cis-Reihe sind bläulichrot. Bei der Oxydation mit H_2O_2 wird die Isorhodanatogruppe abgespalten; erst nach Hydratisierung zu Isorhodanato-aquo-diäthylendiamin-salz wird die Isorhodanatogruppe normal zu Ammoniak oxydiert, und man erhält Aquo-diäthylendiamin-ammin-salz.

Cis-Reihe, 1,2-$[SCN \cdot Br \cdot Co\,en_2]X$[106]).

Bromid, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]Br \cdot H_2O$. Wird aus dem Perchlorat (s. oben) mit HBr gefällt. Granatrote, prismatische Krystalle[106]).

Nitrat, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]NO_3$, wird aus dem Gemisch von cis- und trans-Salzen durch Lösen und Versetzen mit Lithiumnitrat als violettbraune Krystalle gefällt[106]).

Sulfat, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]_2SO_4$. Rötlich lilafarbige feinblättrige Krystalle, in kaltem Wasser schwerlöslich[106]).

Trans-Reihe, 1,6-$[SCN \cdot Br \cdot Co\,en_2]X$[106]).

Darstellung s. oben. Nach Gordienko[119]) hat die Absorptionskurve ein Hauptmaximum der Absorption bei 582, ein Nebenmaximum bei 325 mμ; die Minima liegen bei 460 und 312 mμ.

Perchlorat, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]ClO_4$. Dunkelblaue, feine Nadeln.

Bromid, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]Br \cdot 2H_2O$. Dunkelblaue, prismatische Krystalle, in Wasser ziemlich leichtlöslich[106]). Absorptionsspektrum s. oben.

Dithionat, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]_2S_2O_6$. Glänzend violettblaue, in Wasser sehr schwerlösliche Krystalle.

Rhodanid, $[(SCN)Br \cdot Co \cdot en_2]SCN$. Grüne, glasglänzende Krystalle.

Isorhodanato-hydroxo-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot HO \cdot Co \cdot en_2]X$.

Das trans-Rhodanid dieser Reihe, 1,6-$[SCN \cdot HO \cdot Co\,en_2](SCN) \cdot H_2O$ wird bei der Einwirkung von Kalilauge auf Isorhodanato-chloro- (cis- und trans-) oder 1,6-Diisorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-salze gebildet. Glänzend braunrote Krystalle[106]). — Bei Anwendung von NH_3 (an Stelle von KOH) entsteht eine Lösung von 1,2-$[(SCN)HO \cdot Co\,en_2]X$, aus der 1,2-$[(SCN)Co \cdot H_2O\,en_2]$-salze gewonnen werden können[106]).

Literatur S. 831.

Isorhodanato-nitro-tetrammin-kobalti-salze, $[SCN \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Diese Salze kommen in zwei isomeren Formen vor, einer braunen[48]) und einer roten[88]). Jene wurde zuerst[88]) als Rhodanato-, diese als Isorhodanatoreihe betrachtet. Es liegt aber kein Grund vor, eine andere als Stellungsisomerie anzunehmen; es bleibt jedoch unentschieden, welche Salze cis-, welche trans-Salze sind. Bei der Oxydation mit Chlor geben die braunen Salze Chloro-nitro-tetrammin-chlorid; die Iso-Rhodanatogruppe wird also ganz wegoxydiert. Die roten Salze geben dabei Nitro-pentammin-chlorid, verhalten sich also normal. In gewissen analogen Fällen ist der erste Oxydationsverlauf für die trans-Salze charakteristisch, dieser für die cis-Salze; es gibt aber auch Fälle, wo die beiden Reihen sich umgekehrt verhalten.

Braune (trans?) Reihe. Das Rhodanid wird durch Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloronitro-tetrammin-chlorid gewonnen[48]). Die Salze sind bräunlichgelb bis dunkelbraun. Kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen kennzeichnen sie als binäre, starke Elektrolyte. Die Leitfähigkeit erfährt eine geringe Steigerung mit der Zeit.

Dargestellt sind Chlorid, Bromid, Jodid, Trijodid, Rhodanid, Nitrat, sämtlich ohne Wasser krystallisierend. Das Rhodanid ist rhombisch, $D\,15^0 = 1{,}805$[66]). Die *magnet. Suscept.* des Bromides ist $-0{,}164 \cdot 10^{-6}$, die des Rhodanides gleich $-0{,}226 \cdot 10^{-6}$ [152]), korr. nach [324]).

Rote (cis?) Reihe. Das Nitrit wird beim Erhitzen von Isorhodanato-aquo-tetrammin-nitrit auf 70—80° erhalten, ein typisches Beispiel der Bildung einer Acido-verbindung:

$$[SCN \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4](NO_2)_2 \rightleftarrows [SCN \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_4]NO_2 + H_2O.$$

Dargestellt sind Bromid, Jodid, Nitrit (anhydrisch), Nitrat (mit $1\,H_2O$). Sie bilden fleischfarbige Krystalle[88]).

Isorhodanato-nitro-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[SCN \cdot NO_2 \cdot Co\,en_2]X$.

Man kennt von dieser Reihe eine cis- und eine trans-Form[60, 106]). Die asymmetrischen cis-Salze sind außerdem in optisch aktive Komponenten gespalten worden[316]).

Die cis-Salze werden durch Umlagerung von $[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]SCN$ in Lösung oder Einwirkung von Kaliumrhodanid auf 1,2-Chloro-nitro- oder von Natriumnitrit auf 1,2-Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-salze gewonnen.

Die trans-Salze werden durch Einwirkung von Kaliumrhodanid auf 1,6-Chloro-nitro-, 1,6-Nitrato-nitro- oder 1,6-Nitro-ammin-diäthylendiamin-salze dargestellt.

Die cis-Salze sind braungelb und ziemlich schwerlöslich, die trans-Salze sind dunkelbraun und bedeutend löslicher. Insbesondere ist das Sulfat der trans-Reihe viel löslicher als das der cis-Reihe. Oxydation mit H_2O_2 gibt bei der cis-Reihe vorwiegend 1,2-$[NO_2 \cdot Co\,en_2NH_3]$-, bei der trans-Reihe nur $[NO_2 \cdot Co \cdot H_2O\,en_2]$-salze. Oxydation mit HNO_3 und Eindampfen mit HCl liefert bei cis: 1,6-$[Cl_2Co\,en_2]Cl$, bei trans: 1,6-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]Cl$. Von konz. HCl wird trans-$[(SCN)NO_2 \cdot Co\,en_2]Cl$ nicht verändert, das cis-Salz in 1,6-$[NO_2 \cdot Cl \cdot Co\,en_2]Cl$ übergeführt[106]).

Cis-Reihe, 1,2-$[SCN \cdot NO_2 \cdot Co \cdot en_2]X$.

Racemate.

Darstellung und allgemeines Verhalten s. oben.

Chlorid $[(SCN)NO_2 \cdot Co\,en_2]Cl \cdot 2\,H_2O$; Darst. s. oben; Lösl. bei 26°: 15,87 g/l Lsg.[106, 60]).

Literatur S. 831.

Bromid (0 H_2O), aus Chlorid + KBr; hellbraun; Lösl. bei 22°: 4,72 g/l Lsg.[106, 60]).

Jodid (0 H_2O), aus Chlorid + KJ; braunrot; Lösl. bei 23°: 6,21 g/l Lsg.[106, 60]).

Rhodanid (0 H_2O), aus Chlorid + KCNS, braun; Lösl. bei 23°: 9,92/l Lsg.[106, 60]).

Sulfat (0 H_2O), aus Chlorid + $(NH_4)_2SO_4$, gelbe Blättchen; Lösl. bei 22°: 3,24 g/l Lsg.[106]).

Nitrat (0 H_2O), aus Sulfat + $Ba(NO_3)_2$, braun; Lösl. bei 22°: 8,45 g/l Lsg.[106, 60]).

Optisch aktive Salze[316, 108])

sind aus aktiven Salzen der $[(SCN)Cl\cdot Coen_2]$-Reihe durch Umsetzung mit $NaNO_2$ erhalten worden; sie sind sämtlich wasserfrei und orange bis braun gefärbt. Die mittleren Werte der spez. Drehung für die D-linie betragen:

Anion:	Cl	ClO_4	Br	J	SCN	NO_2	NO_3
$[\alpha]_D$:	± 111°	± 95°	± 100°	± 87,5°	± 103°	± 105,5°	± 105°

Trans-Reihe, 1,6-$[SCN\cdot NO_2\cdot Co\cdot en_2]X$[63, 106])

Darstellung und allgemeine Eigenschaften s. oben. Die trans-Salze sind durchweg sehr löslich.

Chlorid $[(SCN)NO_2\cdot Coen_2]Cl\cdot H_2O$, aus Rhodanid + HCl, gelbe Blättchen oder rotbraune Tafeln.

Bromid (1 H_2O), aus Chlorid + KBr, braun.

Jodid (1 H_2O), aus Chlorid + KJ, braun.

Rhodanid (0 H_2O), Darst. s. oben; braune Prismen.

Nitrit (1 H_2O), aus Chlorid + $NaNO_2$, braune Tafeln.

Nitrat (1 H_2O), aus Chlorid + KNO_3, braun; mit $AgNO_3$ entsteht das Doppelsalz $[(SCN)NO_2\cdot Coen_2](NO_3)\cdot AgNO_3$ in gelben Nadeln[106]).

Isorhodanato-nitro-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[SCN\cdot NO_2\cdot Co\cdot tn_2]X$[76]).

Rhodanid wird aus Nitro-aquo-di(trimethylendiamin)-nitrat durch Verreiben mit Wasser und Kaliumrhodanid dargestellt. Es bildet orangegelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Krystalle.

Isorhodanato-nitrito-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(SCN)(ONO)Coen_2]X$.

Aus schwach essigsaurer Lösung von 1,6-Isorhodanato-aquo-diäthylendiamin-kobalti-nitrat wird durch $NaNO_2$ hellrotes 1,6-Isorhodanato-nitrito-diäthylendiamin-kobalti-nitrit gefällt, das langsam in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen in braungelbes 1,6-Isorhodanato-nitro-nitrit übergeht.

Rhodanid $[(SCN)(O:NO)Coen_2](SCN)\cdot 0,5\,H_2O$, aus Nitrit und KCNS, rote Nadeln[106]).

Nitrit (1 H_2O), Darst. und Umwandlung s. oben.

Bicarbonato-nitro-tetrammin-kobalti-salze, $[(HCO_3)NO_2\cdot Co(NH_3)_4]X$.

Nitrat $[(HCO_3)NO_2\cdot Co(NH_3)_4]NO_3\cdot H_2O$, wird erhalten, wenn Kohlendioxyd in eine Lösung von Hydroxo-nitro-tetrammin-nitrat (s. S. 760) eingeleitet wird. In Wasser fast unlösliches braungelbes Krystallpulver[450]).

Literatur S. 831.

Carbonato-tetrammin-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Übersicht.

Obgleich schon früher dargestellt[4, 11, 438]), ist diese Verbindungsreihe zuerst von Jörgensen[23]) als eine Carbonato-Reihe richtig erkannt worden, die durch eine komplexgebundene, nicht-ionisierte Carbonatogruppe charakterisiert ist. Er hat sie mit den damals bekannten Diacido-tetrammin-salzen verglichen und eine Reihe von Salzen dargestellt.

Chlorid, Sulfat und Nitrat erhält man, indem die entsprechenden Kobalt-(2)-salze in ammoniakalischer und mit Ammoniumcarbonat versetzter Lösung im Luftstrom oxydiert werden; z. B. löst man 20 g $CoCO_3$ in verd. H_2SO_4, setzt 100 g $(NH_4)_2CO_3$ in 500cm³ H_2O und 250 cm³ NH_3 (konz.) zu und leitet 2—3 St. Luft ein. Nach vollständiger Oxydation werden die Lösungen unter mehrfachem Zusatz von Ammoniumcarbonat eingedampft. (Vgl. die Darstellung von Carbonato-pentamminsalzen, S. 721.) Die übrigen Salze werden wie gewöhnlich mit den entsprechenden Anionen ausgefällt.

Die innerkomplexe Bindung der Carbonatgruppe wird durch das Fehlen ihrer analytischen Reaktionen bewiesen. Z. B. wird aus dem Carbonato-tetrammin-carbonat mit Calciumchlorid nur $^1/_3$ des ganzen CO_3-Gehaltes gefällt. Fest gebunden ist die Gruppe aber nicht, von verdünnten Säuren wird sie unter CO_2-Entwicklung verdrängt.

Nach allen Erfahrungen mit ähnlichen zweiwertigen Resten besetzt die CO_3''-gruppe benachbarte Oktaederecken, so daß diese Salze zur cis-Reihe gehören; für die entsprechenden CO_3-en-verbindungen konnte dies bewiesen werden (vgl. S. 774).

Carbonato-tetramminsalze sind karmoisin- bis violettrot. Ihr *K-Röntgen-absorptionsspektrum* zeigt die Kante des Kobalts bei 1602,4 XE*) und unweit derselben eine schwache dunkle Linie bei 1595 XE (gemessen von de Boer[216]) an Bromid, Nitrat, Sulfat).

Die *Absorptionsspektren* der (violettroten) Lösungen sind von mehreren Forschern[105, 231, 119, 317]) untersucht worden; sie stimmen für verschiedene Salze (Cl′, Br′, J′, NO_3', SO_4'') überein und zeigen Absorptionsmaxima zwischen 520 und 526 $m\mu$ sowie 354 und 370 $m\mu$, während die Minima bei $\sim$430 und 330 $m\mu$ liegen.

Die elektrolytische *Beweglichkeit* des $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$-ions haben Lamb, Yngve[162]) bei 0° zu 16,8; bei 25° zu 33,6 berechnet; vgl. Hydroxyd, S. 773.

Als *Reagentien* zur Erkennung des Carbonato-tetrammin-kations werden empfohlen[45]): Natriumchloroplatoat, Hexachloroplatinsäure und Natrium-dithionat, die charakteristische, karmoisinrote Niederschläge bilden.

Umwandlungen. In wässeriger Lösung wird der $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]$-komplex hydratisiert:

$$[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot} + 2H^{\cdot} + H_2O \rightarrow [Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{\cdot\cdot\cdot} + CO_2.$$

Spektrophotometrisch konnten Uspensky, Tschibisoff[231]) zeigen, daß die Reaktion in H_2O zu einem Gleichgewicht führt, das durch Änderung der $H^{\cdot}$-konz. weitgehend nach rechts oder links verschoben werden kann. — Die Geschwindigkeit der monomolekular verlaufenden Hydratation (s. Formel) ist durch die Geschwindigkeit der CO_2-entwicklung meßbar[289]). Um die Wasserstoffionenkonzentration konstant zu halten muß in Pufferlösungen gearbeitet werden. In Glykolatpufferlösung ist die Zersetzung praktisch vollständig, in

*) 1 XE = 10^{-11} cm.

Literatur S. 831.

konzentrierten Acetatpufferlösungen wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. Bei niedrigen Kohlensäuredrucken und nicht zu kleiner Wasserstoffionenkonzentration ist die Geschwindigkeitskonstante eine lineare Funktion der Wasserstoffionenkonzentration und wird durch die Formel ausgedrückt

$$k\,(\mathrm{Min}^{-1}, \log^{10}) = a + b \cdot h_{\infty},$$

wo h_{∞} der Quotient von undissociierter Säure (Glykol- bzw. Essigsäure) und Säureanion (Glykolat- bzw. Acetation) zur Zeit $t = \infty$ und also wegen der Beziehung: $H^{\cdot} \times$ Anion/Säure = konst., proportional der H^+-Konz. ist. Die Werte von a und b bei 24,95° sind unten angegeben (Zeit in Minuten; n = Gesamtsalzkonz.)

Puffer	n	a	b
Glykolat-	0,11	0,00265	0,00702
,,	0,21	0,00275	0,00879
Acetat-	0,98	0,00278	0,00189

Die Versuche sind bei Gegenwart von Natriumchlorid ausgeführt worden [289].

Während der Carbonatokomplex in Gegenwart verdünnter Säuren CO_2 abspaltet und durch $2\,H_2O$ ersetzt, nimmt er bei höherer Säurekonz. Acidoreste auf; so wird durch etwa 6 n-HCl Chloro-aquo-tetrammin-chlorid gebildet. Oxalsäure gibt Oxalato-tetramminsalz [262], Malonsäure Malonato-tetrammin-salz, ein bemerkenswertes Verhalten, weil andere Tetrammin-verbindungen von Malonsäure nicht oder ganz anders beeinflußt werden.

Salze von $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$.

Chlorid $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]Cl$, Darst. s. oben. Karmoisinrote Blättchen oder Tafeln, die bald in der Lauge in derbere Prismen übergehen; stark löslich [23]. Lichtabsorption s. oben.

Im Dunkeln ist die Lösung des Salzes beständig; im Licht wird sie zersetzt nach: $[CO_3Co(NH_3)_4]Cl + 3\,H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + (NH_4)_2CO_3 + NH_4Cl + NH_3$.

Im unfiltrierten Licht der Quarzlampe beträgt der Zerfall einer 0,001 m-Lösung in 60 Min. 3%, bei der Belichtung mit $\lambda = 366{,}0\ m\mu$ in derselben Zeit 1,55%. Die Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Reaktion sind: $53{,}8 \cdot 10^{-6}$ bzw. $23{,}10 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{Min}^{-1}$ [227].

Perchlorat $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]ClO_4$, purpurrot, rhomb.-hemimorph., a : b : c = 2,2136 : 1 : 0,8548; die uncentrierte Elementarzelle mit 4 Molekeln hat a = 18,05, b = 8,10, c = 6,95 Å. D 22° = 1,8474 (Strock [462])).

Bromid, $[CO_3Co(NH_3)_4]Br$, Darst. wie Chlorid. Bräunlich violette Nadeln, in Wasser weit schwieriger löslich als Chlorid. Die K-Röntgenabsorptionskante s. oben S. 771. Gefrierpunkte der Lösung bei [24]). Elektr. Leitvermögen wurde bei 0° und 25° von Petersen [24]) und Werner, Miolati [25]) gemessen.

Jodid, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]J$. Darst. s. oben; karmoisinrote oder braunviolette Nadeln; schwieriger löslich als Bromid [23]). Ein Trijodid, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]J \cdot J_2$, wird beim Zusatz von KJ_3 zur Lösung des Nitrates in schwarzen, sehr schwerlöslichen Krystallaggregaten erhalten [171]). Doppeljodide mit BiJ_3 und HgJ_2 sind beschrieben [172]).

Hydroxyd, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]OH$, ist nur in Lösung bekannt. Die *Leitfähigkeit* und *Dissociation* der stark alkalischen Lösung ist von Lamb und Yngve [162]) bei 0° gemessen worden; bei Zimmertemperatur tritt Hydrolyse ein.

Mol/l × 10^3	=	33,32	6,674	1,338	0,2683	0
l/Mol.	=	30,01	149,8	747,3	3727	∞
μ (0°) (Ohm^{-1})	=	108,7	113,4	119,0	100,3	(121,8)
α (0°) %	=	89,2	93,1	97,6	85,3	

Literatur S. 831.

Die *Beweglichkeit* des Kations bei 0° und unendlicher Verdünnung wird hieraus zu 16,8 berechnet; unter Benutzung der bekannten Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens anderer Kobaltikomplexe ergibt sich die Beweglichkeit bei 25° dann zu 33,6[162]). Von allen gemessenen Kobaltiamminbasen mit 1-wertigem Kation ist diese die stärkste. Vgl.[301]).

Sulfat $[CO_3Co(NH_3)_4]_2SO_4 \cdot 3H_2O$; Darst. s. oben. Granatrote Prismen[23]), rhomb.-bipyramidal, a : b : c = 2,2212 : 1 : 1,8003, D20° = 1,807[66]).

Nach neuerer Messung von Strock[464]): monoklin-hemiëdr. mit a : b : c = 1,1132 : 1 : 0,7030; β = 98° 39′; D = 1,8816; der Elementarkörper mit 2 Molekeln hat a = 11,80, b = 10,60, c = 7,42 Å.

K-Röntgenabsorptionsspektrum s. „Übersicht". — Bei einem H_2O-dampfdruck unter 7,5 mm bei 35° werden 3 Mole H_2O abgegeben[196]). Lösl. bei 25°: 60,61 g/l Lsg.[296]). — Lichtabsorption der Lösung s. „Übersicht". — Elektr. Leitvermögen bei 25°[170]):

l/Mol	=	100	200	400	800	1600
μ_{25^0}(Ohm^{-1})	=	78,8	87,2	92,1	99,2	106,2

Zersetzung der Lösung im Licht s. Chlorid.

Methylsulfat, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]SO_4 \cdot CH_3$, dunkelrote Krystalle[483]).

Amidosulfonat $[CO_3Co(NH_3)_4]NH_2SO_3 \cdot 2H_2O$, violettbraun, wird von H_2O zersetzt[200]).

Dithionat, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$. Karmoisinroter Niederschlag[23]).

Selenat $[CO_3Co(NH_3)_4]_2SeO_4 \cdot 3H_2O$, wird wie Sulfat hergestellt; dunkelrote Blättchen[164]); Umwandlungen bei[262]).

Chromat, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]_2CrO_4$; triklin; D25° = 2,0135[296]).

Bichromat, $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]_2Cr_2O_7$; hellrot, D25° = 2,0300 (Strock, McCutcheon[296])). Die Löslichkeit ist wegen der sehr raschen Zersetzung nicht bestimmt worden[296]).

Nitrat, $[CO_3Co(NH_3)_4]NO_3 \cdot 0{,}5H_2O$[23]); ($1H_2O$[238])). Darstellung s. oben. Karmoisinrote Blättchen (rhomb. Tafeln)[23]). *Röntgenabsorption* s. oben S. 771. *Magnet. Suscept.* $\chi = +0{,}22 \cdot 10^{-6}$[209]). In Wasser ziemlich lösl., 1 g Salz in 15 g H_2O (t?)[23]). *Lichtabsorption* s. oben S. 771.

Molekularleitvermögen der wäßrigen Lösung bei 30°[123]):

l/Mol	= 29,58	59,16	118,3	236,6	473,3	946,6	1893	3786
μ	= 103,2	111,2	117,6	125,6	129,2	139,3	142,8	148,5

Die Flockungswirkung der Lösung auf Sb_2S_3-sol ist von Ghosh, Dhar[349]), auf As_2S_3-sol von Matsuno[170]) untersucht worden.

Carbonat, $[CO_3Co(NH_3)_4]_2CO_3 \cdot 3H_2O$, wird aus der aus Jodid + Ag_2CO_3 entstehenden Lösung mit Alkohol als karmoisinroter Niederschlag gefällt. In Wasser ist das Salz mit stark alkalischer Reaktion sehr leicht löslich[23]).

Außerdem sind Salze der Chlorosäuren von Gold, Platin und Iridium beschrieben worden[23, 197]).

Von einigen Salzen mit komplexen kobalthaltigen Anionen haben Brönsted, Petersen[163]) die Löslichkeit bestimmt.

Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co \cdot en_2]X$.

Salze dieser Reihe werden erhalten durch Erhitzen eines Dichloro- oder Dibromo-diäthylendiamin-salzes mit Natrium- oder Kaliumcarbonat, bis die Lösung eine intensiv blaurote Farbe angenommen hat. Geht man von dem Chlorid aus, so werden die übrigen Salze durch doppelten Umsatz leicht gewonnen[106, 224]). Diese Verbindungen sind blau- oder braunstichig dunkelrot mit roter Lösung.

Literatur S. 831.

Im Absorptionsspektrum fand Gordienko[119]) Absorptionsmaxima bei 512 und 358 mμ, Minima bei 424 und 326 mμ; naheliegende Werte sind auch bei Angerstein[136]), Shibata[317]), Matsuno[170]) angegeben; es besteht große Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren von $[CO_3Co(NH_3)_4]X$, $[C_2O_4Co(NH_3)_4]X$ und cis-$[Co(H_2O)_2en_2]X_3$. Von dieser Verbindungsreihe ist nur die cis-Form bekannt, da die CO_3''-gruppe nur benachbarte Oktaederecken besetzen kann. Bewiesen wird die cis-Konfiguration dadurch, daß die Salze in 2 enantiomorphen Formen auftreten, wie die Oktaederformel verlangt (vgl. S. 633).

Racemate.

Chlorid, $[CO_3Coen_2]Cl \cdot H_2O$. Dunkelrote geriefte säulenartige Krystalle, stärker lösl. als Bromid[106]). *Lichtabsorption* s. oben.

Bromid, $[CO_3Coen_2]Br$, aus Chlorid oder Nitrat und KBr. Das wasserfreie Salz bildet braunrote Krusten; außerdem ist ein Hydrat (?H_2O) in Form von großen, dunkelroten, hexagonalen, leicht verwitternden Säulen erhalten worden. Bei 50° lösen 100 g Wasser etwa 3,3 g Salz[106, 224]). *Lichtabsorption* s. oben. Molares *Leitvermögen* bei 25° nach Duff[167]):

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024
μ (Ohm^{-1})	= 90,5	96,8	101,4	103,5	105,4	106,1

Jodid, $[CO_3Coen_2]J$. Dunkelrote, flache, prismatische Krystalle, in Wasser schwerlöslich; 100 g Wasser lösen 1,4 g bei 80°[106]).

Doppelsalze mit HgJ_2 und AgJ sind dargestellt worden[294]).

Rhodanid (0 oder xH_2O). Zuerst krystallisiert Hydrat in roten hexagonalen Prismen, dann Anhydrid in roten Nadeln[106]).

Hydroxyd ist nur in Lösung bekannt; sie wird nach[483]) aus $[CO_3 \cdot Coen_2]_2SO_4 + Ba(OH)_2$ erhalten.

Sulfat, $[CO_3Coen_2]_2SO_4 \cdot 5H_2O$. Aus dem Jodid durch Umsetzen mit Silbersulfat; rötlichschwarze, gestreifte, flache, prismatische Krystalle, die in Wasser ziemlich schwerlöslich sind[106]).

Dithionat, $[CO_3Coen_2]_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$. Dunkelrote, lange Prismen[106]).

Nitrat, $[CO_3Coen_2]NO_3 \cdot 1H_2O$, aus Bromid + $AgNO_3$[106]) oder unmittelbar aus Praseonitrat + K_2CO_3[224]). Dunkelrote, flache Nadeln. 100 g Wasser lösen 5 g Salz bei 60°[106]).

Hydrocarbonat $[CO_3 \cdot Coen_2]CO_3H$, aus Hydroxyd und CO_2, karminrot[483]).

Optisch aktive Salze[120]).

Die unmittelbare Spaltung der racemischen Carbonato-salze ist bisher zwar nicht gelungen, wenn man aber bei der Darstellung von den aktiven Formen des cis-Dichloro-diäthylendiamin-chlorides ausgeht, gelangt man zu aktivem Carbonatosalz. Eine partielle Racemisierung tritt dabei ein, doch lassen sich aktives Salz und Racemat durch wiederholte Krystallisation trennen[120]).

Die aktiven Salze unterscheiden sich im Wassergehalt und in der Löslichkeit von den Racematen. Ihr Drehvermögen ist beträchtlich und bei verschiedenen Anionen recht verschieden. Der Sinn der Drehung ist entgegengesetzt der Drehung des aktiven Ausgangsmateriales. In Lösung tritt in der Kälte langsam, in der Hitze schnell Racemisierung ein. Wegen der Farbe der Lösungen konnte die Drehung nur für die C-linie bestimmt werden.

d- und l-Chlorid ($0H_2O$); Lösl. bei 18°: 5g Salz/100g H_2O; $[\alpha]_C = \pm 350°$[120]).
d- und l-Jodid ($0H_2O$); Lösl. bei 18°: 1 g Salz/100 g H_2O; $[\alpha]_C = \pm 250°$[120]).
d- und l-Dithionat ($0H_2O$); Lösl. bei 18°: 3,5g Salz/100g H_2O; $[\alpha]_C = \pm 218°$[120]).

Literatur S. 831.

Carbonato-äthylendiamin-diammin-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]X$.

Chlorid, $[CO_3 \cdot Co \cdot en(NH_3)_2]Cl$, wird sehr leicht aus 1,6-Dichloro-äthylen-diamin-diammin-kobalti-chlorid beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung gewonnen. Ziemlich große, granatrote, in Wasser äußerst leichtlösliche Krystalle. Über die räumliche Anordnung der Ammingruppen und über die theoretisch mögliche Spaltung der cis-Diammin-salze in optische Antipoden ist nichts bekannt[106]).

Carbonato-dipropylendiamin-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co \cdot pn_2]X$.

Chlorid und Nitrat sind aus den entsprechenden $[Cl_2Co\,pn_2]$-salzen durch K_2CO_3 in Lösung hergestellt und in bezug auf ihr Verhalten gegenüber Oxalsäure bzw. Malonsäure untersucht worden, sind aber nicht näher bekannt[262]).

Carbonato-di(α-2,4-diaminopentan)-kobalti-salze, $[CO_3 \cdot Co(\alpha\text{-ptn})_2]X$.

(α-ptn = α-$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, s. S. 660.)

Das Chlorid, $[CO_3Co(\alpha\text{-ptn})_2]Cl \cdot H_2O$, aus $[Cl_2Co(\alpha\text{-ptn})_2]^{\cdot}$ und Na_2CO_3, bildet blaurote, triklin-prismatische Krystalle, $D\,16^0 = 1{,}552$[287]).

Carbonato-di(trimethylendiamin)-kobalti-salze, $[CO_3Co\,tn_2]X$.

Chlorid, $[CO_3Co\,tn_2]Cl \cdot H_2O$. Rote, wasserlösliche Krystallnadeln, die durch Erhitzen von trans-Dichloro-di(trimethylendiamin)-chlorid mit der berechneten Menge von Natriumcarbonat dargestellt werden. Weil die zweiwertige Carbonatogruppe zwei Koordinationsstellen in Kantenstellung besetzt, sollte die Verbindung mit Salzsäure behandelt,cis-Dichloro-di(trimethylendiamin)-chlorid geben; es wird aber immer die trans-Verbindung erhalten, so daß also eine Umlagerung stattfindet[76, 106]).

Sulfoacetato-tetrammin-kobalti-salze, $[(SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co(NH_3)_4]X$.

Das saure Sulfoacetat $[(SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2)Co(NH_3)_4](SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot 2H_2O$ ist aus $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]_2CO_3$ und Sulfoessigsäure in blaßviolettroten Krystallen gewonnen worden[471]). Auch ein analoges Pentammin

$$[(NH_3)_5 \cdot Co(SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2)] \cdot (SO_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$$

wurde durch Entwässerung von saurem Roseosulfoacetat gewonnen[471]).

Oxalato-tetrammin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]X$.

Übersicht.

Bei der *Darstellung* von Oxalato-tetrammin-salzen sind viele Wege gangbar. Jörgensen[33]) hat die Verbindungen zuerst aus $[Cl \cdot Co(H_2O)(NH_3)_4]Cl_2$ und Oxalsäure erhalten; aber auch die meisten Tetramminverbindungen setzen sich mit Oxalsäure mehr oder weniger vollständig zu Oxalato-tetrammin-salzen um. Nach der eingehenden Untersuchung von Schramm[262]) ist dies bei folgenden Verbindungen der Fall:

1. Diaquo-tetrammin-salze:

$$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow [C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]X + 2HX + 2H_2O.$$

2. Acido-aquo-tetrammin-salze (Hydroxo-aquo, Chloro-aquo, Bromo-aquo-tetrammin-salze):

$$[HO \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_4]X_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow [C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]X + HX + 2H_2O.$$

Literatur S. 831.

3. Diacido-tetrammin-salze (Dichloro-, Dibromo-, Dinitrato-, Carbonato-, in gewissen Fällen Malonato-tetrammin-salze):

$$[Cl_2\cdot Co(NH_3)_4]Cl + H_2C_2O_4 \rightleftarrows [C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]Cl + 2\,HCl.$$

Eine Ausnahme bilden die Dinitro-tetrammin-salze, die von Oxalsäure kaum verändert werden, und die Sulfito-tetrammin-salze, die unter Reduktion zu Kobalt(2)-salz vollständig zersetzt werden[262].

Für die *Konstitution* ist entscheidend, daß aus dem Chlorid durch $Ag^{\cdot}$ alles Chlor, durch $Ca^{\cdot\cdot}$ aber kein C_2O_4'' gefällt wird[33]. Die Oxalato-tetrammin-salze treten aus dem bei $[CO_3Co(NH_3)_4]X$ und $[CO_3Co\,en_2]X$ erörterten Gründen nur in cis-Form auf; die theoretisch mögliche Spaltung in opt. Antipoden ist noch nicht durchgeführt worden; vgl. $[C_2O_4Co\,en_2]X$, S. 778.

Eigenschaften. Die Salze sind karmoisinrot und in Wasser wenig löslich. Die Absorption der Lösungen der Salze ist mit derjenigen der Carbonato-tetrammin-salze (S. 771) fast identisch [232, 317, 256]; jedoch ist das Absorptionsmaximum im Sichtbaren etwas verschoben ($\sim$ 500—505 mμ).

Lösungen der Salze geben unmittelbar oder nach einigem Stehen Niederschläge der entsprechenden Salze mit verd. HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, KJ_3, $NaAuCl_4$, $Na_2S_2O_6$, $(NH_4)_2C_2O_4$. Keine fällende Wirkung haben H_2SiF_6, $HgCl_2$, Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$, KCNS, KJ[33]. Mit konz. HCl geben die $[C_2O_4Co(NH_3)_4]$-salze 1,6-$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$, wie bei Tetramminsalzen zu erwarten ist; die Reaktion unter 3. ist also umkehrbar[262].

Die Lösungen sind im Dunkeln beständig; im ultravioletten Licht zersetzt sich das Chlorid etwa doppelt so schnell wie das entsprechende $[CO_3Co(NH_3)_4]Cl$[227].

Salze von $[C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]^{\cdot}$.

Chlorid $[C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]Cl$, Darst. s. oben, karmoisinrote Tafeln[33]; rhombisch-bipyram. a:b:c = 0,6458:1:0,6428[476]; bei größerer Dicke dichroitisch (violett-orange); Lösl. bei Raumtemp.: 7,1 g/1000 g H_2O[33]. Absorptionsspektrum s. oben.

Perchlorat (1 H_2O), monoklin[296]; Lösl. bei 0°: 0,0051 Mol/l, bei 20°: 0,0140 Mol/l[163].

Bromid (0 H_2O), aus Chlorid + HBr, dem Chlorid sehr ähnlich[33]. Elektr. Leitvermögen bei 25° nach Werner, Herty[54]:

l/Mol	125	250	1000	2000
μ(Ohm^{-1})	94,7	99,7	103,9	106,2 (umger.)

An platinierten Elektroden wird die Lösung schnell zersetzt; obige Werte sind an unplatinierten Elektroden erhalten und deshalb unsicher.

Hydroxyd, aus Chlorid + Ag_2O, nur als tiefrote stark alkalische Lösung bekannt[33].

Sulfat $[C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]_2SO_4\cdot 2\,H_2O$, aus Chlorid + H_2SO_4, karmoisinrotes Krystallpulver (rhomb. Tafeln)[33]. Lösl. bei 25°: 7,71 g/l[296].

Persulfat (0 H_2O), Lösl. bei 20°: 0,000755 Mol/l[350].

Dithionat (0 H_2O), Lösl. bei 20°: 0,000201 Mol/l[350, 199]; vgl. auch[262].

Selenat $[C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]_2SeO_4\cdot 2\,H_2O$, aus Chlorid + H_2SeO_4, rote (rhomb.) Krystalle, wenig lösl.[203].

Chromat (0 H_2O) D $^{25}/_4$ = 1,979; Lösl. bei 25°: 3,16 g/l[296].

Bichromat (1 H_2O) D $^{25}/_4$ = 2,0995; Lösl. bei 25°: 0,734 g/l[296].

Nitrat (1 H_2O), aus Chlorid + HNO_3, karmoisinrote Nadeln[33, 262], rhombisch-bipyramidal, D 15° = 1,933[66]; Lösl. bei 0°: 0,0066, bei 20°: 0,018 Mol/l[163].

Literatur S. 831.

Für das Leitvermögen der Lösung fand King[467]) bei 0°:

l/Mol	= 32	64	128	256	512	1024	∞
$\mu(Ohm^{-1})$	= 47,1	50,0	52,3	54,1	55,4	56,8	59,5

Oxalat (0 H_2O), aus ammoniakalischer Chloridlösung mit $H_2C_2O_4$; rotviolette rhomboidale Tafeln, wenig lösl.[33]). Auch ein Hydrooxalat (rosa Krystallpulver) ist beschrieben [483]).

Salze metallhaltiger Komplexanionen.

$[C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2PtCl_4 \cdot 1,5\,H_2O$, Nadeln[33]) — $[C_2O_4Co(NH_3)_4]_2PtCl_6 \cdot H_2O$, Nadeln od. quadrat. Tafeln[33]).

Ferner sind Salze beschrieben von $[Cr(CNS)_6]'''$, $[Co(C_2O_4)_3]'''$, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]'$, $[(C_2O_4)(NO_2)_2Co(NH_3)_2]'$ usw.; ihre Löslichkeiten sind z. T. von Brönsted und Petersen[163, 350]) bestimmt worden.

Dihydrooxalato-tetrammin-kobalti-salze, $[(HCO_2 \cdot CO_2)_2Co(NH_3)_4]X$.

Oxalat, $[(HC_2O_4)_2Co(NH_3)_4]_2C_2O_4$ entsteht aus $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]CO_3H$ und $C_2H_5CO_2 \cdot CO_2H$ in Alkohol, indem der zuerst in den Komplex eintretende Halbester (s. folgende Verbindung) nachträglich verseift wird. Violettrote Nädelchen; leicht löslich mit saurer Reaktion. HCl führt in grünes $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$ über, so daß auch das Hydrooxalato-oxalat zur trans-Reihe gehört (Umlagerung!) [483]).

Di(monoäthyloxalato)-tetrammin-kobalti-salze, $[(C_2H_5 \cdot C_2O_4)_2Co(NH_3)_4]X$.

$[(C_2H_5 \cdot C_2O_4)_2Co(NH_3)_4]C_2O_4 \cdot C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Monoäthyloxalat ($C_2H_5CO_2 \cdot CO_2H$) auf $[CO_3Co(NH_3)_4]CO_3H$ erhalten. Himbeerrote, wasserlösl. Krystalle. Der Rest $C_2H_5O \cdot CO \cdot CO_2$ nimmt nur eine Koordinationsstelle ein. Durch Einwirkung von H_2O wird der Komplex gebundene Halbester der Oxalsäure verseift (s. oben). Ob die Verbindung zur cis- oder trans-Reihe gehört, ist nicht sicher zu entscheiden [483]).

Oxalato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co\,en_2]X$.

Übersicht.

Ursprünglich ist diese Reihe durch Einwirkung bei Siedehitze von Oxalsäure auf trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-chlorid dargestellt worden[46]); nach späteren Untersuchungen werden auch folgende Gruppen, die mit 2 Äthylendiamin-molekeln Komplexe bilden, von der Oxalatogruppe unter Bildung obiger Reihe verdrängt: Wasser, Hydroxogruppen, 1- und 2-wertige Acidogruppen[262]). Eine Ausnahme bildet die Sulfito-gruppe, die zwar entweicht, aber unter Zersetzung des Komplexes infolge Reduktion.

Die Oxalatogruppe ist sehr fest gebunden (nicht fällbar durch $Ca^{\cdot\cdot}$) und der Komplex infolgedessen sehr stabil. Eine praktische Folge hiervon ist, daß die Lösung des Hydroxydes, durch Umsetzen des Chlorides mit Silberoxyd erhalten, bei der Darstellung der Salze verwendet wird, indem man die Base mit der äquivalenten Säuremenge versetzt[46]).

Die $[C_2O_4Co\,en_2]$-verbindungen treten nur in cis-Form (racemisch und aktiv) auf[120]).

Die Salze sind rot, im allgemeinen nicht sehr gut löslich. Die Zahl der Fällungsreaktionen ist deshalb groß; rote, krystallinische Niederschläge geben sofort: HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, H_2SiF_6, HBF_4, H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $K_2Cr_2O_7$, KCNS, KJ (fest), $Na_2S_2O_3$, $HAuCl_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $HgCl_2$[46]).

Literatur S. 831.

Das *Absorptionsspektrum* besitzt 2 Maxima, den Wellenlängen $\lambda = 480,0$, bzw. 350,0 mμ entsprechend[347]; vgl. hierzu die Spektra von $[C_2O_4Co(NH_3)_4]^{\cdot}$ und $[CO_3Co\,en_2]^{\cdot}$.

Salze von $[C_2O_4 \cdot Co\,en_2]^{\cdot}$.

Racemate.

Chlorid $[C_2O_4Co\,en_2]Cl \cdot 3\,H_2O$, Darst. s. oben; dünne dichroitische Blätter (rotorange) oder rubinrote vierseitige Prismen[46, 132]. Lösl. bei 17°: 3,00 g/100 g H_2O[132]. Lichtabsorption s. oben. Wird von fl. NH_3 nicht verändert, von NH_3-lösung bei 110° in $[Co(H_2O)_2en_2]_2Cl_4(C_2O_4)$ übergeführt[106]. Doppelsalze mit $HgCl_2$ und $AuCl_3$ sind untersucht[46].

Bromid (0 H_2O), aus Hydroxyd und HBr; dunkelrote Blättchen[46]. Lösl. bei 17°: 1,85 g/100 g H_2O[132]. Elektr. Leitvermögen nach Duff[174] bei 25°:

l/Mol	32	64	128	256	512	1024
$\mu\,(Ohm^{-1})$	86,6	94,1	100,1	103,9	107,6	107,7

Jodid (0 H_2O), aus Hydroxyd + HJ; zinnoberrote Blättchen, sehr wenig lösl.[46].

Rhodanid (0 H_2O), aus Chlorid + KCNS; dunkelrote Krystalle, sehr wenig lösl.[46].

Hydroxyd (0 H_2O), aus Chlorid + Ag_2O; nur als rote stark alkalische Lösung erhalten[46].

Sulfat $[C_2O_4Co\,en_2]_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$, aus Hydroxyd + H_2SO_4; braunrote hexagonale Krystalle; leicht lösl.[46]. Leitvermögen bei [170].

Bisulfat $[C_2O_4Co\,en_2]SO_4H \cdot H_2O$, aus Hydroxyd und H_2SO_4 im Überschuß; rote Nadeln, wenig lösl.[46].

Selenat $[C_2O_4Co\,en_2]_2SeO_4 \cdot 3\,H_2O$, aus Hydroxyd + H_2SeO_4; dunkelrot, sehr lösl.[203].

Nitrat (2 H_2O), aus Chlorid + $AgNO_3$; unter 30° krystallisiert 2-Hydrat in blaßroten Nadeln, oberhalb 30° Anhydrid in dunkelroten Krystallen. Lösl. bei 0°: 0,25 g Salz/100 g H_2O[46]; Lichtabsorption s. oben.

Oxalat $[C_2O_4Co\,en_2]_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, aus Hydroxyd + $H_2C_2O_4$, mattrosa Nadeln, leicht lösl.[46].

Optisch aktive Salze[120, 132].

Spaltung der Racemate in üblicher Weise ist bisher nicht gelungen; man hat daher die aktiven Salze aus aktivem $[Cl_2Co\,en_2]Cl$ hergestellt. Hierbei entsteht aus d-Dichlorochlorid das l-Oxalatochlorid und umgekehrt. Die akt. Salze haben z. T. anderen H_2O-gehalt als die inaktiven und sind weniger lösl. Z. B. ist bei 17° für akt. Chloride die Lösl.: 2,71 g/100 g H_2O, für die aktiven Bromide 1,03 g/100 g, während die inaktiven Salze die Werte 3,00/100 g H_2O und 1,85/100 g zeigen. Hiermit hängt zusammen, daß aus Gemischen von viel Racemat mit wenig akt. Salz durch Alkohol beträchtliche Mengen des letzten ausgeschieden werden können. Es sind die folgenden Drehungswerte [α] angegeben[132]:

Anion	Cl′	ClO_4'	Br′	J′	CNS′	S_2O_6''	NO_3'
$[\alpha]_D =$	± 844°	692°	731°	642°	784°	598°	724°
$[\alpha]_C =$	± 306°	244°	268°	232°	282°	214°	264°

Ältere Angaben[120] sind überholt.

Literatur S. 831.

Oxalato-dipropylendiamin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co \cdot pn_2]X$ [262]).

Chlorid, $[C_2O_4 \cdot Copn_2]Cl \cdot 3\,H_2O$, wird bei der Einwirkung von Oxalsäure auf trans-Dichloro-dipropylendiamin-kobaltichlorid in seidenglänzenden Nadeln erhalten.

Die Reaktion ist ein Beispiel der Leichtigkeit, womit andere Acidogruppen auch in 1,6-Stellung vom Anion der Oxalsäure verdrängt werden[262]). Die ziemlich geringe Ausbeute zeigt aber, daß dabei eine Gleichgewichtslage angestrebt wird.

Oxalato-di(2,4-diaminopentan)-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co(ptn)_2]X$ [287]).

(ptn = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; s. S. 660).

Chlorid, $[C_2O_4 \cdot Co(\alpha-ptn)_2]Cl$. Kirschbeerenrote rhombisch-bisphenoidische Krystalle, D 16° = 1,496[287]).

Oxalat $[C_2O_4 \cdot Co(\alpha-ptn)_2]_2C_2O_4 \cdot 4\,H_2O$[287]).

Chlorid $[C_2O_4 \cdot Co(\beta-ptn)_2]Cl \cdot 5\,H_2O$, rotviolette Nadeln[287]).

Oxalato-aquo-triammin-kobalti-salze, $[C_2O_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]X$.

Das Nitrat dieser Reihe wurde von Werner[41]) dargestellt, aber unzutreffend formuliert; ausführliche Untersuchung erfolgte durch Werner und Bindschedler[51, 134]). Das Nitrat wird erhalten, wenn das indigblaue 1,6-$[C_2O_4 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_3] \cdot 0{,}5\,H_2O$ (S. 790) mit $AgNO_3$ oder kochender HNO_3 behandelt wird; aus dem Nitrat werden die anderen Salze gewonnen.

Chlorid $[C_2O_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Cl$, violettrotes Krystallpulver, lösl.[134]).

Bromid (1 H_2O), bläulichrote Prismen, sehr beständig; lösl.[134]).

Sulfat $[C_2O_4 \cdot Co \cdot H_2O(NH_3)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$, violettrote Blättchen, wenig lösl.[134]).

Dithionat (0 H_2O), bordeauxrote Nadeln, schwer löslich[134]).

Nitrat (1 H_2O), Darst. s. oben; karmoisinrote Nadeln, lösl., geht mit konz. NH_3 in $[C_2O_4 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_3]$ über[134]).

Malonato-tetrammin-kobalti-salze, $[C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]X$ [262]).

Das Anion der Malonsäure vermag im allgemeinen andere Acidogruppen aus dem Komplexkation nicht zu verdrängen; nur die Carbonatogruppe besitzt die nötige Beweglichkeit, die wohl mit der geringen Dissociation und leichten Zersetzlichkeit der Kohlensäure im Zusammenhang steht.

Auch der Malonatokomplex ist ziemlich unbeständig; der Malonsäurerest wird von anderen Anionen (z. B. C_2O_4'') leicht verdrängt; in wäßriger Lösung tritt schnell Hydrolyse ein. Die gebräuchlichen Fällungsmittel führen deshalb in andere Komplexe über, nur die schwerlöslichsten Salze des unveränderten Kations werden gefällt z. B. von Chlorogoldsäure und Pikrinsäure.

Chlorid, $(C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]Cl$, violettstichig rote Krystalle, leicht löslich.

Bromid, $[C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]Br$. Hellrote, violettstichige Krystalle.

Sulfat, $[C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2SO_4 \cdot H_2O$. Roter Lack.

Selenat, $[C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]_2SeO_4 \cdot 3\,H_2O$. Purpurrote Krystalle.

Nitrat, $[C_3H_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3 \cdot H_2O$. Violettrote Krystalle, wenig lösl.

Malonato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[C_3H_2O_4 \cdot Coen_2]X$.

Die Salze werden dargestellt entweder durch Einwirkung von Malonsäure auf ein Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-salz direkt[262]) oder indem man 1 Mol Carbonato-hydroxyd mit 2 Molen Malonsäure eindampft. In diesem Falle wird ein saures Malonat erhalten[106]).

Literatur S. 831.

Chlorid $[C_3H_2O_4 \cdot Coen_2]Cl \cdot 4\,H_2O$ (?), aus $[CO_3Coen_2]Cl + (C_3H_4O_4$[262]).
Bromid (x H_2O), rote Tafeln; Leitvermögen ist bestimmt[174]).
Rhodanid (0 H_2O), aus Bimalonat + $(NH_4)CNS$, rote Blätter[106]).
Nitrat (0 H_2O), aus Bimalonat + KNO_3, rote Blättchen, in der Wärme lösl.[106]).
Bimalonat $[C_3H_2O_4 \cdot Coen_2]C_3H_3O_4$, Darst. s. oben; karmoisinrote Blättchen, in heißem Wasser sehr lösl.[106]).

Weitere Diacidosalze mit zweibasischen organischen Säuren.

Ebenso wie Oxalato- und Malonato-salze sind auch alle entsprechenden Tetrammine mit zweibasischen organischen Säuren als cis-Verbindungen zu betrachten; ihre Untersuchung erfolgte vielfach um festzustellen, ob auch organische Säuren von verwickeltem Bau an der Bildung der Kobaltiamminkomplexe teilnehmen können.

Succinato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(CH_2 \cdot CO_2)_2Coen_2]X$[167,174]).

Bromid $[(CH_2 \cdot CO_2)_2Coen_2]Br \cdot 2\,H_2O$, aus $[CO_3Coen_2]Br$ + Bernsteinsäure; bräunlichrote Tafeln; elektr. Leitvermögen ist bestimmt[167,174]).
Nitrat (2 H_2O), aus Bromid + $AgNO_3$; bräunlichrote Mikrotafeln[167]).
Bisuccinat $[(CH_2 \cdot CO_2)_2Coen_2](HC_4H_4O_4) \cdot 4\,H_2O$, aus $[CO_3Coen_2]OH$ + Bernsteinsäure; braunrote lange Tafeln[167]).

Dibromsuccinato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(CHBr \cdot CO_2)_2Coen_2]X$[167,174]).

Darstellung der Salze mit $(CHBr \cdot CO_2H)_2$ genau wie bei der vorhergehenden Reihe.
Bromid $[(CHBr \cdot CO_2)_2Coen_2]Br \cdot 2\,H_2O$; kleine purpurrote Krystalle[167]); Leitvermögen[174]).
Nitrat (0 H_2O), kleine rote Krystalle[167]).
Dibromsuccinat $[(CHBr \cdot CO_2)_2Coen_2]_2(CO_2 \cdot CHBr)_2$, kleine purpurfarbige Krystalle[167]).

Mesotartrato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(HO \cdot CH \cdot CO_2)_2Coen_2]X$[167,174]).

Darstellung mit Mesoweinsäure genau wie bei der Bernsteinsäurereihe.
Bromid $[(HO \cdot CH \cdot CO_2)_2Coen_2]Br \cdot 2\,H_2O$, braunrote Krystalle[167]); Leitvermögen[174]).
Bi-mesotartrat $[(HO \cdot CH \cdot CO_2)_2Coen_2](CO_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot CO_2H)$, rötliche Krystalle[167]).

Itaconato- und Citraconato-diäthylendiamin-kobalti-salze.

Mit Itaconsäure $[H_2C:C(CO_2H)(CH_2CO_2H)]$ und Citraconsäure $[H_3C \cdot C(CO_2H)(:CH \cdot CO_2H)]$ sind ähnlich wie mit Bernsteinsäure saures Itaconato-itaconat (braunrote flache Nadeln) und saures Citraconato-citraconat (blaßrote Nadeln) dargestellt worden[167]).

Maleïnato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[(:CH \cdot CO_2)_2Coen_2]X$[167]).

Darstellung aus $[CO_3Coen_2]X$ und Maleïnsäure genau wie bei den Succinatoverbindungen.
Bromid $[(:CH \cdot CO_2)_2Coen_2]Br \cdot 2\,H_2O$, braunrote Krystalle; Leitvermögen bei[174]).

Literatur S. 831.

Nitrat (1 H_2O), braunrote Krystalle.

Bimaleïnat $[(:CH \cdot CO_2)_2Co\,en_2](CO_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H)$, rötliche flache Nadeln.

Untersucht sind ferner von Price und Duff[167]) die Diacido-diäthylendiamin-kobalti-salze von

Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$,
Methionsäure $CH_2(SO_3H)_2$,
Sulfoessigsäure $CH_2(CO_2H)(SO_3H)$,
Benzylsulfoessigsäure $C_7H_7 \cdot CH(CO_2H)(SO_3H)$,
Sulfobenzoesäure $C_6H_4(CO_2H)(SO_3H)$,
Phthalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$,
Homophthalsäure $C_6H_4(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H)$,
Brombenzoldisulfonsäure $C_6H_3Br(SO_3H)_2$.

Sie werden ganz ähnlich dargestellt wie die Succinatoverbindungen (S. 780); das Leitvermögen der Bromide ist von Duff[174]) bestimmt worden; die zeitliche Änderung desselben zeigt, daß diese Salze in wässeriger Lösung alle mehr oder minder schnell hydrolysieren.

Sulfonyldiacetato-diäthylendiamin-kobalti-salze, $[\{O_2S(CH_2 \cdot CO_2)_2\}Co\,en_2]X$[137]).

Das Bromid dieser Reihe erhält man bei Einwirkung in der Kälte von Sulfonyldiessigsäure auf Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-bromid, die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung mit Alkali- oder Silbersalzen. Die Salze sind rosarot gefärbt. Die Konfiguration des Komplexes darf auf Grund der Bildungsweise als cis-Konfiguration aufgefaßt werden. Es ist bemerkenswert, daß die Acidogruppe mit dem Centralatom einen 8-Ring bildet, was Werner als unwahrscheinlich betrachtete.

Chlorid, $[(O_2S(CH_2 \cdot CO_2)_2)Co\,en_2]Cl \cdot H_2O$. Rosarote Tafeln, leicht löslich.
Bromid (2 H_2O), rosarote Tafeln, löslich.
Jodid (0 H_2O). Rosarote Mikrokryst.
Rhodanid (0 H_2O). Hellziegelrote Mikrokryst.
Dithionat (0 H_2O). Rosarote Mikrokryst.
Nitrat (2 H_2O). Blaßrote Prismen, leicht löslich.
Außerdem sind dargestellt Chloroplateat, Chloroauriat, ein saures Sulfonyldiacetat.

Salicylato-tetrammin-kobalti-salze, $[(C_6H_4O(CO_2))Co(NH_3)_4]X$[171, 191]).

Bei Oxydation salicylsäurehaltiger ammoniakalischer Kobaltlösungen bilden sich Salze dieser sehr eingehend untersuchten Verbindungsreihe, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie ungemein zahlreiche saure Salze enthält.

Die neutralen Salze dieser Reihe sind den Natriumsalzen, besonders in bezug auf Löslichkeit überraschend ähnlich (s. Tabelle 18); sie enthalten alle 1 Wassermolekel, die sehr fest gebunden ist, bei 135° noch nicht entweicht, und deren Entfernung mit dem vollständigen Zerfall des Komplexes verknüpft ist. Außer diesem komplexgebundenen Wasser können die neutralen Salze auch lose gebundenes, bei oder unter 100° entweichendes Hydratwasser enthalten.

Andererseits entspricht fast jedem neutralen Salz ein saures, das kein komplexgebundenes Wasser enthält, indem es entweder wasserfrei ist oder sonst meist weniger Wasser enthält als das entsprechende Neutralsalz (s. Tabelle 18).

Literatur S. 831.

Immer aber ist der ganze Wassergehalt der sauren Salze als Hydratwasser lose gebunden.

Diesem eigenartigen Verhalten wird in der Weise Rechnung getragen, daß im Komplex ein zweites Koordinationscentrum angenommen wird, nämlich das doppeltgebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppe, das somit die Koordinationszahl 3 besitzt. Die Konfigurationen der neutralen (I) und der sauren Salze (II) werden bei dieser Annahme folgende sein:

I: $\left[\begin{matrix} C_6H_4{-}O \\ HO\cdot H - - - O = C{-}O \end{matrix} \rangle Co(NH_3)_4 \right]^{1+} X^{1-}$

II: $X^{1-} \left[\begin{matrix} C_6H_4{-}O \\ H^{1+} - - - O = C{-}O \end{matrix} \rangle Co(NH_3)_4 \right]^{2+} X^{1-}$

Komplex I wird in der folgenden Tabelle $[R\cdot H_2O]$, Komplex II $[R\cdot H]$ bezeichnet. Ferner sind folgende Abkürzungen benutzt: Taf. = Tafeln; Ndl. = Nadeln; l. = lösl.; nl. = nicht lösl.; sl. = sehr lösl.; wl. = wenig lösl.; zl. = ziemlich lösl.; br = braun; rbr = rotbraun; r = rot; dr = dunkelrot; hr = hellrot; pr = purpurrot; rr = rosarot; vr = violettrot; v = violett.

Tabelle 18.

Neutrale und saure Salicylato-tetrammin-kobalti-salze.

Ammoniakverbindungen [177, 191]).

Neutrale Salze	Saure Salze
$(R\cdot H_2O)Cl$, pr. Taf. u. Ndl., sl.	$(R\cdot H)Cl_2\cdot 2H_2O$, hr. rhomb. Taf., sl.
$(R\cdot H_2O)Br$, dr. sechsseit. Taf.	$(R\cdot H)Br_2\cdot H_2O$, dr. rhomb. Taf., sl.
$(R\cdot H_2O)J\cdot 2H_2O$, dr. Taf., l.	$(R\cdot H)J\cdot RJ$, rbr. Taf., l.
$(R\cdot H_2O)JO_3\cdot 2H_2O$, pr. Taf., l.	—
$(R\cdot H_2O)_2SO_4\cdot 2H_2O$, r. Taf., sl.	$(R\cdot H)SO_4\cdot 2H_2O$, r. Taf., l.
$(R\cdot H_2O)_2S_2O_3\cdot 2H_2O$, vr. Taf., zl.	—
$(R\cdot H_2O)_2S_2O_6\cdot 2H_2O$, v. rhomb. Taf., wl.	$(R\cdot H)S_2O_6\cdot H_2O$, r. Taf., l.
$(R\cdot H_2O)_2S_4O_6$, vr. Taf., wl.	$(R\cdot H)S_4O_6$, r. rhomb. Taf., wl.
$(R\cdot H_2O)NO_3\cdot 2H_2O$, br. Ndschlg., sl.	$(R\cdot H)(NO_3)_2$, rr. Taf.
$(R\cdot H_2O)NO_2$, pr. Blättchen, sl.	—
—	$(R\cdot H)HPO_4$, hr. Ndl., wl.
$(R\cdot H_2O)_4P_2O_7\cdot 14H_2O$, rr. rhomb. Taf., zl.	$(R\cdot H)_2P_2O_7\cdot 4H_2O$, hr. Taf., sl.
$(R\cdot H_2O)_2HPO_3\cdot 2H_2O$, rr. Taf., sl.	$(R\cdot H)HPO_3\cdot 2H_2O$, dr. Taf., sl.
—	$(R\cdot H)_2Sb_2O_7\cdot 9H_2O$ od $12H_2O$, hr., wl.
$(R\cdot H_2O)_2CO_3\cdot H_2O$, dr. Taf., sl.	$(R\cdot H)CO_3$, dr. Taf., wl.
$(R\cdot H_2O)_2C_2O_4$, dr. Taf. od. Ndl., wl.	$(R\cdot H)C_2O_4$, hr. Taf., wl.
$(R\cdot H_2O)_2SiF_6\cdot 2H_2O$, pr. Taf., sl.	$(R\cdot H)SiF_6$, r.
$(R\cdot H_2O)_2PtCl_6\cdot 2H_2O$, rbr. Ndl., zl.	$(R\cdot H)PtCl_6\cdot H_2O$, rbr. Taf., fast nl.
$(R\cdot H_2O)_3[Co(CN)_6]\cdot 1{,}5H_2O$, vr. Taf., sl.	$(R\cdot H)_3[Co(CN)_6]_2\cdot 4H_2O$, hr. Taf., sl.
Äthylendiaminverbindungen ($R = [(C_6H_4O(CO_2))Coen_2]$ [451]).	
$(R\cdot H_2O)Cl\cdot H_2O$, dr. Taf., sl.	$(R\cdot H)Cl_2\cdot 3H_2O$, hr. Taf., sl.
$(R\cdot H_2O)NO_3\cdot 2H_2O$, dr. Ndl., sl.	$(R\cdot H)(NO_3)_2$, dr. Taf., sl.
$(R\cdot H_2O)_2CO_3$, vr. Taf., wl.	$(R\cdot H)CO_3$, r. Taf., zl.

Salicylato-diäthylendiamin-kobalti-salze $[\{C_6H_4O(CO_2)\}Coen_2]X$ [451]).

Diese Verbindungen entstehen bei der Oxydation von $Co^{\cdot\cdot}$ mit H_2O_2 in Gegenwart von Äthylendiamin und Salicylsäure, bei der Einwirkung von en auf Salicylato-tetrammin-salze und bei Umsetzung verschiedener Dien-salze mit Salicylsäure. In Farbe und Konstitution sind sie den entsprechenden NH_3-verbindungen sehr ähnlich, insbesondere auch in der Neigung zur Bildung saurer Salze; dagegen sind sie durchweg viel löslicher.

Die racemischen Verbindungen sind in Tab. 18 unten zusammengestellt; außer den dort genannten Salzen sind noch Doppelsalze mit $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 beschrieben.

Literatur S. 831.

Die Spaltung in aktive Verbindungen erfolgt mit Hilfe der aktiven Camphersulfonsäuren. Aus den akt. Camphersulfonaten sind die sehr beständigen aktiven Chloromercurate, d- und l-$[(C_6H_4O(CO_2))Co\,en_2](HgCl_3)$ gewonnen worden, die löslicher sind als das Racemat und die spez. Drehung $[\alpha]_{Li} = 45^1/_2{}^0$ zeigen[451]).

Di(α-dimethylglyoxim)-diammin-kobalti-salze, $[(DH)_2Co(NH_3)_2]X$[75, 79]).

$$\left(DH = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=}NO- \\ CH_3\cdot \dot{C}{=}NOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C{=}(O)N- \\ CH_3\cdot \dot{C}{=}(OH)N--- \end{matrix}\right)$$

Die Alkylglyoxime $\begin{matrix} R\cdot C{=}NOH \\ R\cdot \dot{C}{=}NOH \end{matrix}$ $\left(\text{oder nach}^{320}) \text{ besser } \begin{matrix} R\cdot C{=}(OH)N\cdots \\ R\cdot \dot{C}{=}(O)NH \end{matrix}\right)$ sind vorzügliche innere Komplexbildner, die 2 Koordinationsstellen besetzen und dabei die positive Ladung des Metalls um eine Einheit pro Molekel vermindern. Ein Dioximrest ist also mit einer Acidogruppe und einer Ammoniakmolekel äquivalent. Mit obiger Formel stimmen überein sowohl die kryoskopischen wie die Leitfähigkeitsdaten, die einem binären, weitgehend dissociierten Elektrolyten entsprechen. Ob die oben angegebene (symmetrische) oder die unsymmetrische Formel $[(D:)Co(DH_2)(NH_3)_2]X$ gilt, ist nicht bekannt.

Man gelangt zu dieser Verbindungsreihe auf folgenden Wegen[75, 79]):

1. Oxydation mit Luftsauerstoff einer mit Ammoniak und Dimethylglyoxim versetzten Lösung von Kobalt(2)-chlorid.

2. Einwirkung bei Wasserbadtemperatur von Dimethylglyoxim auf fertige Komplexe wie Hexammin-, Chloro-pentammin-, Carbonato-tetrammin-salze, z. B.:

$$[CO_3\cdot Co(NH_3)_4]Cl + 2\,H\cdot DH \rightarrow [(DH)_2Co(NH_3)_2]Cl + 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration muß hierbei von einem Puffer, z. B. Ammoniumacetat, herabgesetzt werden, weil in sauren Lösungen andere Verbindungen (S. 793) gebildet werden. Aus dem zuerst dargestellten Chlorid werden die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung oder, wenn sie sehr leichtlöslich sind, durch Neutralisieren der freien Base gewonnen.

Die Salze sind gelb bis gelbbraun und sehr beständig. Starke Basen und konz. Säuren üben in der Kälte keine Wirkung aus; bei Siedehitze wird der Komplex zerstört. Verdünnte Säuren und Ammoniak sind ohne Wirkung und — was die große Stabilität des Komplexes kundtut — auch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff. Kaliumjodid, -nitrat und -rhodanid fällen entsprechende Salze.

Chlorid, $[(DH)_2Co(NH_3)_2]Cl\cdot 5\,H_2O$. Gelbbraune, fast würfelähnliche Prismen, die in heißem Wasser reichlich, in kaltem weniger gut löslich, in Alkohol und Äther schwer löslich sind. Die *Gefrierpunktserniedrigung* Δt der wäßrigen Lösung beträgt (die Angaben gelten für wasserfreies Salz):

Konzentration in g/100 g H_2O	= 0,720	0,891	1,239	
Δt^0 C	= 0,082	0,099	0,124	
Mol.-Gewicht gef.	= 164	168	187	(ber. 385,6)
i	= 2,18	2,14	1,92	

Leitvermögen bei 25° (wahrscheinlich Hg-einheiten):

	Chlorid		Sulfat			Nitrat		
l/Mol =	1000	2000	500	1000	2000	500	1000	2000
μ =	97,9	100,6	181,7	186,4	193,0	87,4	94,8	100,8

Literatur S. 831.

Hydroxyd, $[(DH)_2Co(NH_3)_2]OH$, ist nur in Lösung bekannt. Sie ist eine braungelbe, stark alkalische Flüssigkeit, die unlösliche Metallhydroxyde ausfällt und Ammoniumsalze zersetzt.

Sulfat, $[(DH)_2Co(NH_3)_2]_2SO_4$, aus Hydroxyd + H_2SO_4. Mikroskopische, gelbliche Tafeln, die $\sim 9\,H_2O$ enthalten, bei 100° aber wasserfrei werden. Leitvermögen s. oben.

Nitrat, $[(DH)_2Co(NH_3)_2]NO_3$. Gelbliche, wasserlösliche Nadeln. Leitvermögen s. unter Chlorid.

Pikrat, $[(DH)_2Co(NH_3)_2](C_6H_2N_3O_7)$, bildet orangegelbe Nadeln.

Di(α-monomethylglyoxim)-diammin-kobalti-salze, $[(MH)_2Co(NH_3)_2]X$[102].

$$\left(MH = \begin{matrix} CH_3\cdot C = NO- \\ H\cdot \dot{C} = NOH--- \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C = (O)N- \\ H\ \cdot \dot{C} = (OH)N--- \end{matrix}\right)$$

Chlorid, $[(MH)_2Co(NH_3)_2]Cl$, wird aus dem Chloro-di(monomethylglyoxim)-ammin-kobalt (S. 793) beim Erwärmen mit Ammoniak erhalten.

Kleine tafelige Krystalle[102].

Di(α-dimethylglyoxim)-dihydroxylamin-kobalti-salze, $[(DH)_2Co(NH_3O)_2]X$.

Chlorid, $[(DH)_2Co(NH_3O)_2]Cl$, wird in braungelben Krystallen bei der Oxydation im Luftstrom einer alkoholischen Lösung von Kobalt(2)-chlorid, Dimethylglyoxim und Hydroxylamin erhalten[102].

Di(α-dimethylgyoxim)-diäthylamin-kobalti-salze, $[(DH)_2Co(NH_2\cdot C_2H_5)_2]X$[79].

$$\left(DH = \begin{matrix} CH_3\cdot C = (O)N- \\ CH_3\cdot \dot{C} = (OH)N--- \end{matrix}\right)$$

Chlorid, $[(DH)_2Co(NH_2\cdot C_2H_5)_2]Cl$. Das Salz wird durch Oxydation im Luftstrom einer Lösung von $CoCl_2$, DH_2 und $NH_2\cdot C_2H_5$ dargestellt und bildet bräunlichgelbe Prismen, in Wasser leicht löslich. Durch doppelte Umsetzungen werden die übrigen Salze erhalten. Die molare Leitfähigkeit beträgt bei 25° (in Hg-einheiten?), einem binären Elektrolyten entsprechend:

l/Mol	= 500	1000	2000
μ	= 94,9	97,2	99,8

Jodid, $[(DH)_2Co(NH_2\cdot C_2H_5)_2]J$. Goldgelbe Nädelchen, wenig löslich.

Hydroxyd, $[(DH)_2Co(NH_2\cdot C_2H_5)_2]OH$, ist nur in Lösung als stark alkalische bräunlichgelbe Flüssigkeit bekannt.

Nitrat, $[(DH)_2Co(NH_2\cdot C_2H_5)_2]NO_3$. Die molare Leitfähigkeit bei 25° beträgt:

l/Mol	= 500	1000	2000
μ	= 88,8	96,8	100,7 (Hg-Einheit?)

Di(α-dimethylglyoxim)-dipyridin-kobalti-salze, $[(DH)_2Copy_2]X$[79, 102].

$$\left(DH = \begin{matrix} CH_3\cdot C = (O)N- \\ CH_3\cdot \dot{C} = (OH)N--- \end{matrix}\right)$$

Chlorid, $[(DH)_2Copy_2]Cl$, wird bei der Oxydation im Luftstrom einer Lösung von $CoCl_2$ in Gegenwart von Dimethylglyoxim und Pyridin erhalten.

Literatur S. 831.

Es bildet große, dunkelbraune Krystalle. Bei Behandlung der Lösung mit KOH fällt ein dunkelbraunes Krystallpulver aus, das jedoch nicht die Base selbst sondern das um 1 H_2O ärmere [D·DH·Copy$_2$] ist (S. 793), das aber durch Säuren wieder Salze von [(DH)$_2$Copy$_2$]˙ liefert[79, 102]).

Nitrat, [(DH)$_2$Copy$_2$]NO_3 aus Base + HNO_3. Hellbraune, wasserlösliche Krystalle. Der van't Hoffsche Koeffizient i, kryoskopisch bestimmt, ist ungefähr = 2; auch die molare Leitfähigkeit bei 25° zeigt einen binären Elektrolyten an: bei 1000 l ist $\mu = 91{,}4$, bei 2000 l $\mu = 92{,}7$ (Hg-einheit?)[79, 102]).

Äthylendiamino-bis-acetylacetono-diammin-kobalti-salze, [ecCo(NH$_3$)$_2$]X[452]).

$$\left(ecH_2 = \begin{array}{l} CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH\cdot C(OH)CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH\ C(OH)CH_3 \end{array}\right)$$

Ähnlich wie die Dioxime verhält sich Äthylendiamin-bis-acetylaceton; die 2 Hydroxyle (der Enolform) wirken als Acidogruppen, die Stickstoffatome als Ammine, so daß im ganzen 4 Koordinationsstellen in Anspruch genommen werden.

Zur Darstellung der Verbindungen wird das aus $CoCl_2$ und ec in alkalischer Lösung entstehende [(H_2O)$_2$ecCo] in Gegenwart von viel NH_3 und NH_4Cl mit H_2O_2 oxydiert, wobei das Chlorid entsteht, das durch andere Anionen in die entsprechenden Salze übergeführt werden kann.

Die Betrachtung der Oktaederformel lehrt, daß unter gewissen Voraussetzungen folgende Konfigurationen möglich sind:

	$NH_3 - NH_3$	O – O	N – N	
I	trans	cis	cis	Nicht spaltbar
II	cis	trans	cis	Spaltbar in optische Antipoden.
III	cis	cis	cis	

Die Versuchsergebnisse scheinen diese Auffassung zu stützen.

cis-NH_3-NH_3-reihe[452]).

Die Racemate werden nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten.

Chlorid [ecCo(NH$_3$)$_2$]Cl·2 H_2O, gelbbraune Nadeln, ziemlich löslich mit braunroter Farbe, gegen Säuren beständig.

Chlorat, Perchlorat, Bromid, Jodid, Nitrit, Nitrat sind alle wasserfreie gelbbraune, sehr wenig lösl. Nadeln.

Aktive Salze. Die aus dem Chlorid hergestellten d-Camphersulfonate lassen sich durch fraktionierte Krystallisation in Anteile sehr verschiedener Drehung zerlegen, aus denen durch Umsetzung mit KBr ein Bromid schwacher Drehung ($[\alpha]_{Li} = +40^0$) und ein anderes mit starker Drehung ($[\alpha]_{Li} = +452^0$) erhalten werden. Dieses soll der oben angegebenen Konfiguration III, jenes der Konfiguration II entsprechen.

trans-NH_3-NH_3-reihe[452]).

Alle aktiven Salze werden im Laufe der Zeit inaktiv und sind dann nicht mehr spaltbar; diese Produkte sollen der Konfiguration I entsprechen.

Literatur S. 831.

Nichtdissociierende Verbindungen vom Typus $[X_3^{1-}CoA_3]^0$.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen sind meist wenig löslich, wodurch ihre Konstitutionsbestimmung erschwert wird. Das sehr geringe Leitvermögen der Lösungen spricht dafür, daß Nichtelektrolyte vorliegen (vgl. Einleitung S. 639). Nun findet man die empirische Formel CoA_3X_3 auch für eine Reihe von Salzen, die sowohl als Kation wie als Anion Kobaltiamminkomplexe enthalten, z. B. $[Co(NO_2)_6][(NH_3)_6Co] = Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$ oder $[(NO_2)Co(NH_3)_5][(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_2 = Co_3(NH_3)_9(NO_2)_9$. Auch diese Polymeren von $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ sind sehr wenig löslich, und es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß einige der hier beschriebenen Verbindungen Elektrolyte der letztgenannten Art sind. — Auch bei einigen weiteren Stoffen, die von den Autoren dieser Gruppe zugezählt werden, ist ihre Zugehörigkeit zu den Nichtelektrolyten wenig sicher.

Acidogruppen der 7. Gruppe des periodischen Systems.

Trichloro-triammin-kobalt, $[Cl_3 \cdot Co(NH_3)_3]$.

Diese Verbindung wird neben viel wasserlöslichem Dichrochlorid (S. 734) erhalten, wenn man trockenes $[(NH_3)_3Co\vdots(OH)_3\vdots Co(NH_3)_3]Cl_3 \cdot H_2O$ (S. 824) mit kalt gesättigter Salzsäure verreibt[77, 247]). Sie hat leuchtend blaugrüne Farbe[77]) und $D^{25}/_4 = 1{,}932$, Mol.-Vol. = 112,0[212]).

Das K-Röntgenabsorptionsspektrum zeigt die bei komplexgebundenen Chloratomen immer vorkommenden zwei Absorptionskanten mit den Wellenlängen 4391,6 und 4382,9 XE[303]).

In Wasser ist die Verbindung an sich unlöslich; sie wird aber bald hydratisiert, indem ein Chloratom als Ion aus dem Komplex austritt, und wird in dem Maße löslich. Durch Verreiben mit konz. HNO_3 wird kein Chlor aus dem Komplex herausgenommen[77]). Nach Birk[247]) müßte das Bromid $[Br_3Co(NH_3)_3]$ ganz analog dem Chlorid herstellbar sein.

Acidogruppen der 6. Gruppe des periodischen Systems.

Sulfito-hydroxo-tetrammin-kobalt, $[SO_3 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4] \cdot 2H_2O$ [225]).

Die Verbindung ist von Rây dargestellt durch Auflösen von Sulfitopentammin-kobalti-thiosulfat in Natronlauge und Fällen mit Alkohol. Kupferfarbige, seidenglänzende Tafeln, in Wasser leichtlöslich mit alkalischer Reaktion[225]). Ist wahrscheinlich als $\rightarrow[SO_3 \cdot OH \cdot Co(NH_3)_4] \cdot 2H_2O$ aufzufassen, vielleicht auch als $[SO_3 \cdot Co(NH_3)_4]OH$.

Thiosulfato-hydroxo-tetrammin-kobalt, $[S_2O_3 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_4]$.

Wird bei der freiwilligen Hydrolyse einer Lösung von 1,6-Thiosulfato-aquotetrammin-kobalt-thiosulfat bei 30–35° erhalten. Grüne, unlösliche Tafeln[280]).

Tri-(chromato)-oktammin-dikobalt, $[CrO_4 \cdot (NH_3)_4Co \cdot OCrO_2 \cdot O \cdot Co \cdot (NH_3)_4CrO_4] \cdot 5H_2O$

wird aus Carbonato-tetrammin-kobalti-nitrat beim Behandeln mit einem Überschuß an Kaliumchromat erhalten.

Literatur S. 831.

Es bildet eine grünschwarze, krystallinische, in Wasser fast völlig unlösliche Substanz. Sämtliche Wassermolekeln entweichen über Schwefelsäure. Die Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chromato-tetrammin-chromat, $[CrO_4Co(NH_3)_4]_2CrO_4$ (S. 742), vom Krystallwasser abgesehen[150]).

Chromato-hydroxo-triammin-kobalt, $[CrO_4 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_3] \cdot 2H_2O$

wird aus Trinitrato-triammin-kobalt durch Einwirkung von Kaliumchromat in der Kälte dargestellt:

$$[(NO_3)_3Co(NH_3)_3] + K_2CrO_4 + H_2O \rightarrow [CrO_4(HO)Co(NH_3)_3] + 2\,KNO_3 + HNO_3.$$

Brauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag[151]). Irgendein Konstitutionsbeweis fehlt; der H_2O-gehalt läßt andere Formulierungen möglich erscheinen.

Acidogruppen der 5. Gruppe des periodischen Systems.

Trinitro-triammin-kobalt, $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$.

(Über die Polymeren vgl. „Isomerie“ S. 632.)

Diese zuerst von Erdmann[9]) und Gibbs[7]) beschriebene Verbindung wurde lange als „Dinitro-triammin-nitrit“ betrachtet (s. unten). Ihre Darstellung ist mehrfach von Jörgensen[26, 30, 42]) eingehend untersucht worden; er empfahl schließlich[45]) folgende Vorschrift: 90 g $CoCl_2 \cdot aq$ in 250 cm³ H_2O werden mit einer Lösung von 100 g NH_4Cl + 135 g $NaNO_2$ in 750 cm³ H_2O und 500 cm³ NH_3 (20%) gemischt und 4 St. im Luftstrom oxydiert; die Lösung wird in der Kälte weitgehend eingedunstet. Bei abgeänderter Arbeitsweise werden viel Nitro-pentammine oder Dinitro-tetrammine gebildet. — $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ kann auch erhalten werden[30]) beim Erwärmen von $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]NH_4$ mit Ammoniak oder aus $[(NO_3)_3Co(NH_3)_3]$ sowie $[Cl_2Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ und $NaNO_2$[26]).

Die Verbindung ist dunkelbraun und krystallisiert nach Jörgensen[42]) aus neutraler Lösung in Nadeln, aus saurer Lösung in rhombischen Tafeln; sie sind nach Jaeger[66]) rhombisch-bisphenoidisch: a:b:c = 0,8682:1:0,6020.

Dichte: $D17^0 = 2{,}020$[66]); $D^{25}/_4 = 1{,}992$, Mol.-Vol. = 124,6[215]); $D^{32,5}/_4 = 2{,}0006$, Mol.-Vol. = 124,0[146]).

Paramagnetisch, die *Suscept.* $\chi = +0{,}0432 \cdot 10^{-6}$.[152]), korr. nach[324]).

Die *Löslichkeit* in Wasser ist gering[45]): bei 16,5°: 0,1777 g/100 g W.[106]); bei 32–33°(?): 2,8820 g/l[146]). Das molekulare Lösungsvolumen, d. h. das Volumen der Lösung, die ein Mol enthält, vermindert um das Volumen des Lösungsmittels, ist in Wasser gleich 246,8[305]).

Die Ansichten über die *Konstitution* der Verbindung sind in älterer Zeit auseinander gegangen. Gegen die Auffassung von Jörgensen[26, 30, 42]), der die Verbindung als ein salzartiges Dinitro-triammin-nitrit betrachtete, stand die Ansicht von Werner[25, 37]), wonach sie ein nicht-salzartiger Nichtelektrolyt sei. Entscheidend, und zwar im Sinne der Wernerschen Auffassung sind die kryoskopischen und Leitfähigkeitsbestimmungen gewesen. Die Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung ist die für einen Nichtelektrolyten normale, der van't Hoffsche Koeffizient ist gleich 0,93–1,03[142]).

Die *molare Leitfähigkeit* beträgt:

	bei 25° [37])		bei 30° [123])		
l/Mol =	500	1000	50	100	200
$\mu(Ohm^{-1})$ =	1,46	1,64	7,32	8,12	9,05

Literatur S. 831.

Die Verdünnung von 50 l entspricht nach obenstehender Löslichkeitsbestimmung einer übersättigten Lösung; im Verein mit den hohen Werten der Leitfähigkeit deutet dies auf Hydratisierung und Salzbildung hin, denn später[142]) wurden bei 1370 und 3050 l/Mol nur 0,003 und 0,004 Ohm^{-1} gefunden.

Für die *Konfiguration* ergeben sich zwei Möglichkeiten, indem gleiche Gruppen entweder eine Oktaederfläche oder eine Diagonalebene bestimmen. Im letzten Falle stehen zwei Nitrogruppen in trans-Stellung.

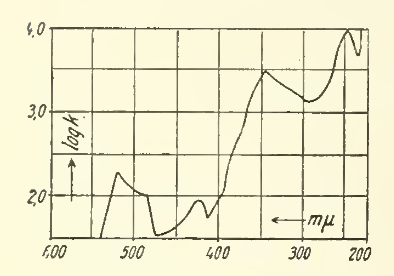


Fig. 190
Lichtabsorption (Absorptionskoeff.) von $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$

Aus der Analogie des Absorptionspektrums mit dem der 1,6-Dinitrosalze schlossen Shibata[317]) und Samuel[291]), daß folgende Konfiguration vorliegt:

NH₃
NO₂ NO₂
NO₂ NH₃
NH₃

Das Absorptionsspektrum der Lösung ist mehrfach[105, 126, 317, 291]) bestimmt worden; nach[126]) ist die Absorption im langwelligen Gebiet sehr gering und steigt von ~550 mμ stark an; Shibata[317]) fand Maxima bei 445, 333 und 250 mμ, während nach Samuel[291, 475]) die Maxima der Absorption bei 521, 424, 345 und 246 mμ liegen; vgl. die Fig. 190, die auch Absorptionskoeff. enthält; s. auch unten.

Die Verbindung ist in saurer wäßriger Lösung unbeständig und zerfällt vollständig zu Kobalt(2)-salz. Im Dunkeln geht die Zersetzung über einen Zwischenstoff, im Licht ohne Bildung eines Zwischenstoffes[273]). Die Dunkelreaktionen: $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3] \xrightarrow{k_1}$ Zwischenstoff $\xrightarrow{k_2}$ Co(2)-verbindung sind beide monomolekular und die Geschwindigkeitskonstanten (ln^e, Min.) bei 55° und 65° betragen:

	55°	65°	Temp.-Koeff. k_{t+10}/k_t
k_1 =	0,039	0,17	4,4
k_2 =	0,0025	0,088	3,5

Die Lichtreaktion ist von nullter Ordnung und von der Säurekonzentration unabhängig; sie hängt nur von der absorbierten Lichtmenge ab. Die Quantenausbeute beträgt 0,2 bei $\lambda = 366{,}0$ mμ. Der Temperaturkoeffizient (nach van't Hoff) ist 1,03. Der bei der Dunkelreaktion gebildete Zwischenstoff ist auch lichtempfindlich, die Quantenausbeute bei seinem Zerfall beträgt 0,37 (dieselbe Wellenlänge). Folgende Werte des molaren Extinktionskoeffizienten E/Liter·$Mole^{-1}$·cm^{-1}, (A = Anfangsstoff, Z = Zwischenstoff, E = Endstoff) sind gefunden worden:

$$\text{für } \lambda = 366 \text{ m}\mu\text{: } E_A = 4100;\ E_Z = 2600;\ E_E = 78$$
$$\text{für } \lambda = 500 \text{ m}\mu\text{: } E_A = 38;\ E_Z = 78;\ E_E = 7$$

Die photochemische Zersetzung ist auch von Schwarz und Weiß untersucht worden[207]).

Von Kohlepulver wird die gelöste Verbindung unter Reduktion zersetzt; das Kobalt wird als Diammin, $[Co(NH_3)_2]$, adsorbiert[208]).

Literatur S. 831.

Trinitro-äthylendiamin-ammin-kobalt, $[(NO_2)_3Co\, en\, NH_3]$,

wird aus Natrium-tetranitro-diammin-kobaltiat (dem Erdmannschen Salz) beim Erwärmen mit Äthylendiamin erhalten:

$$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Na + en \rightarrow [(NO_2)_3Co\, en\, NH_3] + NaNO_2 + NH_3.$$

Gleichzeitig wird das polymere Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-tetranitro-diammin-kobaltiat gebildet[73, 180]). Einfacher ist es, Trinitro-triammin-kobalt mit Äthylendiamin zu erhitzen[106]):

$$[(NO_2)_3Co(NH_3)_3] + en \rightarrow [(NO_2)_3Co\, en\, NH_3] + 2\, NH_3.$$

Aus dieser Darstellungsweise kann folgende Konfiguration (Fig. 191) gefolgert werden:

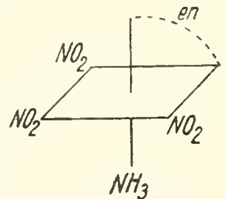


Fig. 191.

Die Verbindung bildet hellbraune, in Wasser schwerlösliche Blätter oder lange, breite Nadeln[73, 180]); sie ist diamagnetisch: $\chi = -0{,}027 \cdot 10^{-6}$ [152]).

Trinitro-propylendiamin-ammin-kobalt, $[(NO_2)_3Co \cdot pn \cdot NH_3]$.

Von dieser Verbindung, deren Darstellung nicht beschrieben ist, hat Rosenbohm[152]) die magnet. Suscept. $\chi = -0{,}054 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Ein mit l-Propylendiamin hergestelltes Präparat zeigt nach Lifschitz, Rosenbohm[153]) Absorptionsmaxima bei 445 und 333 mμ sowie normale Rotationsdispersion.

Dinitro-chloro-triammin-kobalt, $[(NO_2)_2Cl \cdot Co(NH_3)_3]$.

Die Verbindung wird erhalten, wenn Trinitro-triammin-kobalt mit verd. Salzsäure verrieben wird, und stellt, gereinigt, zinnoberrote, glänzende Tafeln dar[30]). Aus essigsaurem Wasser krystallisiert sie in Oktaedern, aus reinem Wasser in dunkelroten Prismen oder Nadeln[42]). Es scheint also Polymorphie vorzuliegen. *Die magnet. Suscept.* ist $\chi = +0{,}017 \cdot 10^{-6}$ [152]). Die Krystalle lösen sich in Wasser schwer mit rotgelber Farbe; HNO_3-zusatz erleichtert die Lösung[30]).

Jörgensen[30, 42]) hat diese Verbindung auf Grund der chemischen Reaktionen und nach kryoskopischen und Leitwertbestimmungen von Petersen[24]) als $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3]Cl$ betrachtet; Werner u. a.[37, 54]) zeigten dann jedoch, daß das Leitvermögen bei 25° und 0° zunächst sehr niedrig ist, aber schnell auf Werte steigt, die einem binären Elektrolyten $[(NO_2)_2Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ zukommen; hiernach ist anfänglich Cl nicht dissoziiert und die Verbindung ein Nichtelektrolyt, der allerdings recht unbeständig ist.

Bei Behandlung von $[(NO_2)_2Cl \cdot Co(NH_3)_3]$ mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung wird $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ zurückgebildet; bei Erwärmen mit konz. HCl entsteht $[Cl_2Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ [30]).

Dinitro-bromo-triammin-kobalt $[(NO_2)_2Br \cdot Co(NH_3)_3]$.

erhält man aus einer Lösung von $[(NO_2)_2Cl \cdot Co(NH_3)_3]$ durch konz. HBr in roten Prismen. Wird durch $NaNO_2$ in $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ übergeführt[30]).

Nitro-sulfito-tetrammin-kobalt, $[NO_2 \cdot SO_3 \cdot Co(NH_3)_4]$.

Gelbe, schwerlösliche Krystalle aus

$$[SO_3 \cdot Co(NH_3)_5] \cdot SO_3 \cdot [SO_3 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_4] \cdot 2\, H_2O \text{ (S. 717) und } NaNO_2,$$

die keine Ionenreaktionen zeigen[43]). Ob diese Verbindung hierher gehört, ist zweifelhaft; sie kann auch anders gedeutet werden.

Literatur S. B 831.

Tetranitro-hexammin-μ-sulfato-dikobalt, $[(NO_2)_2(NH_3)_3Co \cdot SO_4 \cdot Co(NH_3)_3(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$*).

Gelbbraune Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich. Die Verbindung, von Jörgensen[30]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitro-chloro-triammin-kobalt dargestellt, gibt mit Bariumion erst nach dem Zersetzen mit Natronlauge einen Niederschlag von $BaSO_4$.

Tetranitro-hexammin-μ-selenato-dikobalt, $[(NO_2)_2(NH_3)_3Co \cdot SeO_4 \cdot Co(NH_3)_3(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$*).

Diese Verbindung wird der vorstehenden vollkommen analog dargestellt[203]). Sie bildet ein bräunlichgelbes Pulver und ist in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich.

Nitro-molybdato-tetrammin-kobalt, $[MoO_4 \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_4]$

ist von Rây, Maulik[276]) durch Trocknen von $[NO_2 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_4]MoO_4$ dargestellt worden; wird in Wasser leicht hydrolysiert.

Trinitrato-triammin-kobalt, $[(NO_3)_3Co(NH_3)_3]$.

Bei der Oxydation einer ammoniakalischen und mit Ammoniumnitrat versetzten Lösung von Kobalt(2)-nitrat wird neben „Anhydrooxykobaltiaknitrat" (S. 809) und $[(NO_3)Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ (S. 707) auch diese Verbindung aus den letzten Laugen erhalten. Sie stellt ein rotviolettes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver dar, das aber unter Wasser beim Erwärmen oder Stehen in das leichtlösliche, karmoisinrote Triaquo-triammin-nitrat übergeht [26]). $D^{25}/_4 = 2{,}011$, Mol.-Vol. $= 147{,}2$ [215]).

Acidogruppen der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Oxalato-chloro-triammin-kobalt, $[C_2O_4 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_3]$.

Zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung sind bekannt, die eine ist indigblau und enthält $\frac{1}{2} H_2O$, die andere ist violett und enthält $1\,H_2O$. Nach Werner[134]) ist jene eine trans-, diese eine cis-Verbindung.

cis-Oxalato-chloro-triammin-kobalt, 1,2-$[C_2O_4 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_3] \cdot H_2O$, wird aus der trans-Verbindung dargestellt, indem diese zuerst in Oxalato-aquo-triammin-salz (S. 779) übergeführt wird; beim Behandeln dieses Salzes mit Salzsäure wird die violette Verbindung erhalten; in Wasser sehr wenig löslich[41, 134]).

trans-Oxalato-chloro-triammin-kobalt, 1,6-$[C_2O_4 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_3] \cdot 0{,}5H_2O$, wird durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dichloro-aquo-triammin-kobalti-chlorid (Dichrochlorid) in indigoblauen, rhomb. Mikrotafeln erhalten. In Wasser ist die Verbindung unlöslich[34, 134]).

Oxalato-hydroxo-triammin-kobalt, $[C_2O_4 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_3] \cdot H_2O$.

Bläulichrote, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Verbindung, die beim Behandeln von Oxalato-aquo-triammin-kobalti-nitrat (S.779) mit Ammoniak gebildet wird. Das Wasser entweicht bei 100°. Säuren werden unter Rückbildung von Oxalato-aquo-triammin-salz addiert[134]).

Oxalato-nitro-triammin-kobalt, $[C_2O_4 \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_3]$.

Man kennt eine cis- und eine trans-Verbindung.

1,2-$[C_2O_4 \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_3]$. Warme, schwach essigsaure Lösung von $[C_2O_4 \cdot Co(H_2O)(NH_3)_3]NO_3$ wird mit $NaNO_2$ versetzt, der entstehende Nieder-

*) Über Bedeutung von μ s. S. 808.

schlag mit H_2SO_4 (verd.) verrieben, bis keine Stickoxyde mehr entweichen, dann gewaschen. Ziegelrote Schuppen. Bei 96° lösen sich 0,0014 g/100 g H_2O [41, 134]).

1,6-$[C_2O_4 \cdot NO_2 \cdot Co(NH_3)_3]$ entsteht beim Erhitzen von $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ mit Oxalsäurelösung in braunroten Prismen, von denen sich bei 96° 0,218 g/100 g H_2O lösen [134]).

Oxalato-isorhodanato-triammin-kobalt, $[C_2O_4 \cdot SCN \cdot Co(NH_3)_3]$.

Die Verbindung wird erhalten durch gelindes Erwärmen von Oxalato-aquo-triammin-salz mit festem Kaliumrhodanid in großem Überschuß bis zur vollständigen Auflösung. Dunkelrote kleine Rhomboeder, die bei der Oxydation mit Chlor den Ausgangskomplex zurückbilden [134]).

Trioxalato-diäthylendiamin-diammin-dikobalt, $[(C_2O_4)_3(Co\,en\,NH_3)_2]0{,}5\,H_2O$ [180]).

Die Verbindung wird erhalten, wenn eine Lösung von Ammonium-dioxalato-diammin-kobaltiat mit Äthylendiamin versetzt wird.

Rotviolette, in kaltem Wasser schwerlösliche Blätter [180]).

Di-(trithiocarbonato)-hexammin-dikobalt, $[C_2S_7Co_2(NH_3)_6]$.

Diese nicht aufgeklärte Verbindung wird als kleine, schwarze Rhomboeder erhalten, wenn Stickoxyd in ein Gemisch von Kobalt(2)-hydroxyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff eingeleitet wird. Auch ohne Stickoxyd wird die durch Wasser und Säuren zersetzliche Verbindung gebildet. Zur Beurteilung der Konstitution darf möglicherweise der Umstand dienen, daß der Schwefel in keiner Weise als Ion erkennbar ist. Mit salpetrigen Dämpfen behandelt geht die Verbindung in Trinitro-triammin-kobalt über. Folgende Formel ist vorgeschlagen worden: $[CS_3 \cdot Co(NH_3)_3 - S - Co(NH_3)_3 \cdot CS_3]$, einem Nichtelektrolyten entsprechend [35, 36]).

Triaminoacetato-kobalt = Triglycin-kobalt, $[(H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2)_3Co]$ [98, 113]).

Das Anion der Aminoessigsäure vermindert als einwertiger Säurerest die positive Ladung des Komplexes um eine Einheit und besetzt gleichzeitig als Ammoniakderivat noch eine Koordinationsstelle, wirkt also insgesamt wie 1 NH_3 und 1 Cl′. Die Verbindung mit 3 Glycinresten ist somit ein Nichtelektrolyt. Zwei stereoisomere Verbindungen sind zu erwarten (Fig. 192):

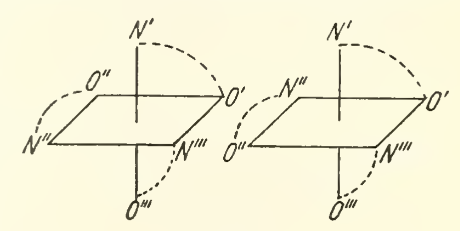


Fig. 192.
I, cis-cis- oder 1, 2, 3-Form — II, cis-trans oder 1, 2, 4-Form

die dadurch charakterisiert sind, daß im Falle I die 3 NH_2-Gruppen und die 3 Carboxylsauerstoffatome in Oktaederflächen, im Falle II aber in Diagonalebenen liegen. Es sind auch zwei Verbindungen obiger Zusammensetzung dargestellt worden, die verschieden sind in bezug auf Farbe und Löslichkeit. Doch ist die eine ein Dihydrat, die andere ein Monohydrat. Beide werden beim Kochen von Kobalt(3)-hydroxyd mit Aminoessigsäure erhalten und die Krystalle durch Auslesen getrennt. Die Absorptionsspektra beider Verbindungen sind einander sehr ähnlich; sie zeigen Absorptionsmaxima bei 500 und 370 mμ. Das Leitvermögen der Lösungen ist sehr gering [98, 113]).

Eine wechselseitige Umlagerung war nicht zu erreichen.

Literatur S. 831.

Triglycin-kobalt-2-Hydrat bildet rhombische, schwarzviolette, dichroitische Krystalle, die ihr H_2O über P_2O_5 schnell abgeben. Die Löslichkeit beträgt bei 25°: 9,33 g im Liter Lösung; in Säuren viel stärker löslich [98, 113]).

Triglycin-kobalt-1-Hydrat bildet blaßrote Nadeln, die nur langsam ihr H_2O verlieren; in Wasser lösen sich bei 25°: 0,199 g/l Lösung; in Säuren leichter löslich [98, 113]).

Tri-α-aminopropionato(α-alanino)-kobalt, $[(CH_3 \cdot CH(NH_2)CO_2)_3Co]$ [453]).

Aus racemischer α-Aminopropionsäure (α-Alanin) und $Co(OH)_3$ oder $[CO_3Co(NH_3)_4]NO_3$ lassen sich in ähnlicher Weise wie beim Glycin (S. 791) 2 isomere wasserfreie Verbindungen der obigen Zusammensetzung darstellen, die in ihren Eigenschaften und Konfigurationen den Glycinverbindungen entsprechen [113]).

Auch aus d- und l-α-Alanin erhält man jeweils eine violette (α) und eine rote (β) Verbindung, die aber natürlich opt. aktiv sind. Für die violetten Salze aus den aktiven Alaninen wurde (bei 666 mμ) gefunden $[M] = \pm 1322{,}5°$ für die roten Salze $[M] = \pm 477{,}5°$ [453]).

Nun hat Lifschitz [201]) aber aus d-Alanin noch ein zweites violettes Salz (α′) erhalten und bei allen d-Alaninsalzen die (sehr verschiedenen) Rotationsdispersionen festgestellt; er kommt zu dem Ergebnis, daß die beiden violetten Salze als partielle Antipoden (α-d- und α-l-(Co·d-Al_3)) zu betrachten seien, während die roten Salze Racemate der β-Form sind.

Tri-picolato-kobalt, $[(C_5H_4N(CO_2))_3Co]$ [453]).

Auch diese Verbindung tritt in einer violetten und einer roten Form auf, deren Konfigurationen denen des Tri-glycinato-kobalts entsprechen. Die Darstellung erfolgt aus Picolinsäure-chlorhydrat und $Co(OH)_3$ oder $[CO_3 \cdot Co(NH_3)_4]NO_3$. Die Absorptionspektren beider Formen sind ähnlich und haben Maxima bei 513 und 370 mμ.

Violettes $[(C_5H_4N(CO_2))_3Co] \cdot H_2O$, sechsseitige Tafeln, sehr wenig lösl. in H_2O, löslicher in Säuren.

Rotes $[(C_5H_4N(CO_2)_3Co] \cdot 2H_2O$, hellrote Nadeln; läßt sich durch Erhitzen mit H_2O oder Essigsäure unter Druck in die violette Form überführen.

Tri-α-benzilmonoxim-kobalt, $\left[\left(\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C = NO \\ \cdot \\ C_6H_5 \cdot C = O \end{matrix}\right)_3 Co\right]$

Das α-Benzilmonoxim $C_6H_5 \cdot \underset{NOH}{\underset{\|}{C}} — \underset{O}{\underset{\|}{C}} \cdot C_6H_5$ ist mit dem Centralatom doppelt verbunden, teils durch die Hauptvalenz des Oximstickstoffs, teils durch die Nebenvalenz des Ketosauerstoffs. Das Oxim ist also mit einem Alkylglyoxim gleichwertig. Die Verbindung wird aus irgendeinem Kobalt(2)-salz durch Oxydation in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Benzilmonoxim und Ammoniumacetat dargestellt. Es bildet rubin-bräunlichrote Krystalle, unlösl. in H_2O, lösl. in C_2H_5OH, C_6H_6, $CHCl_3$. Die sehr große Beständigkeit der Verbindung wird den drei 5-Ringen, die sie enthält, zugeschrieben [94, 320]).

Auch mit β-Benziloxim wird, obgleich nach längerer Zeit und in schlechter Ausbeute, die entsprechende Verbindung in rubinroten Krystallen erhalten [320]).

Literatur S. 831.

Tri(methyl-α-pyridyl-ketoxim)-kobalt, $\left[Co\left(\begin{matrix} & N=O \\ & \| \\ N\,C_5H_4\cdot & C\cdot CH_3 \end{matrix}\right)_3\right]$.

Ein inneres Komplexsalz, das hergestellt wird, indem Kobalt(3)-hydroyxd mit einer wäßrigen Lösung des Oximes gekocht wird. Aus Pyridin umkrystallisiert, bildet es kleine rotbraune Krystalle, die in Wasser mit organgegelber Farbe leicht löslich, in Alkohol und Chloroform weniger löslich, in Benzol und Anisol schwerlöslich sind[252].

Acido-bis-dioxim-ammin-kobalt, $\left[X\left(\begin{matrix} R_1\cdot C=ON \\ R_2\cdot C=(OH)N \end{matrix}\right)_2 Co\cdot A\right]$

Anknüpfend an die Bis-dioxim-diammin-kobaltisalze (S. 783) hat Tschugaeff[79, 84, 97] eine Reihe von nichtdissociierenden Verbindungen hergestellt, die außer Acido- und Ammingruppe noch 2 α-Dioximreste enthalten, welche 2 Acidoreste und 2 Ammine vertreten. Sie sind — entgegen der älteren Auffassung von Tschugaeff — nach Pfeiffer, Richarz[320] (S. 783) mit ihren N-atomen an das Metall gebunden, s. obige Formel.

Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung von α-Dioxim auf Acidopentammine oder Diacidotetrammine in Gegenwart von NH_4-acetat und freier Essigsäure. Nach einem anderen Verfahren, das insbesondere für organische Amine brauchbar ist, wird eine alkoholische Lösung von $CoCl_2$, dem Amin und dem Oxim durch Luft oxydiert. Vorwiegend sind Verbindungen mit Dimethylglyoxim $\left(\begin{matrix} CH_3\cdot C = ON - \\ CH_3\cdot C = (OH)N--- \end{matrix} = DH\right)$ hergestellt, aber auch einige mit Monomethylglyoxim $\left(\begin{matrix} CH_3\cdot C = ON - \\ H\cdot C = (OH)N--- \end{matrix} = MH\right)$ und mit Äthylmethylglyoxim $\left(\begin{matrix} C_2H_5\cdot C = ON - \\ CH_3\cdot C = (OH)N--- \end{matrix} = ÄH\right)$.

Diese Stoffe sind meist in Wasser und Alkohol wenig löslich; von einigen ist die Lichtabsorption der Lösung durch Tschugaeff und Glebko[130] bestimmt worden. Das elektr. Leitvermögen ist durchweg sehr gering; es beträgt bei 1000 oder 2000 l/Mol (25°) meist weniger als 1 Ohm^{-1}. — Die Verbindungen sind meist sehr beständig; komplex gebundene Halogenatome sind weder mit $Ag^{\cdot}$ noch mit konz. H_2SO_4 nachweisbar. Durch NH_3 werden sie in $[(DH)_2Co(NH_3)_2]X$ übergeführt.

Ammoniak- und Aquo-verbindungen.

$[Cl(DH)_2Co\cdot NH_3]$, dunkelbraune Nadeln[79, 84].

$[Cl(MH)_2Co\cdot NH_3]$, brauner Krystallniederschlag[84, 102].

$[Br(DH)_2Co\cdot NH_3]$, rötlichbraune Nadeln, in konz. H_2SO_4 ohne Gasentwicklung löslich[84].

$[J(DH)_2Co\cdot NH_3]$, aus $[Co(H_2O)(NH_3)_5]J_3 + DH_2$, dunkelbraune Nadeln, weniger stabil als Cl- und Br-Komplexe[84].

$[NO_2(DH)_2Co\cdot NH_3]$, gelbbraune Prismen[79, 84, 97, 130].

$[NO_2(ÄH)_2Co\cdot NH_3]$, gelblichbraun, in Alkohol löslich[84, 97].

$[NO_2(DH)_2Co\cdot H_2O]$ aus $[(NO_2)_2(DH)_2Co]H$ (S. 802) beim Erwärmen der Lösung; dunkelbrauner Krystallniederschlag, bei 100° beständig[95, 130].

Verbindungen mit organischen Aminen[84].

Die Herstellung erfolgte durch Luftoxydation, wie oben beschrieben. Gelb- bis rotbraune Stoffe, ohne nähere Kennzeichnung. Bemerkenswert ist, daß hier CNO- und (N_3)-reste im Komplex auftreten.

Literatur S. 831.

$[Cl(DH)_2Co\,py]$ — $[Cl(DH)_2Co \cdot Chinolin]$ — $[Cl(DH)_2Co \cdot Acridin]$ — $[J(DH)_2Co\,py]$ — $[(N_3)(DH)_2Co\,py]$ — $[(CNO)(DH)_2Co\,py]$ — $[(CNS)(DH)_2Co\,py]$ —$[(CNS)(ÄH)_2Co\,py]$ — $[NO_2(DH)_2Co\,py]$[84]).

Tri (pyridyl-pyrrol) -kobalt, $\left[Co\left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right)_3\right]$

Diese Verbindung, die zu den inneren Komplexsalzen gehört, wird beim Kochen von Kobaltioxyd mit Pyridyl-pyrrol in Naphthalin als Lösungsmittel erhalten. Rotbraune, in Chloroform, Äther und Alkohol lösliche Krystalle[220]).

Tripäonolo-kobalt, $\left[Co\left(\begin{matrix}O—C_6H_3—OCH_3\\O=C—\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right)_3\right]$.

Diese innere Komplexverbindung wird beim Kochen von Chloro-pentammin-kobalti-chlorid mit Päonol als grüne, in Chloroform, Benzol u. a. lösliche, in Alkohol und Äther schwerlösliche Krystalle erhalten[224]).

Anhang.

Verwandt mit den zuletzt beschriebenen innerkomplexen Salzen des Co^{III} sind z. T. die Komplexverbindungen mit Naphtochinonoxim, Antrachinonderivaten, Dinitroresorcin, Azosalicylsäure u. a., meistens mehrkernige, komplizierte Farblacke, die von Morgan, Smith[186, 175, 179]) dargestellt und strukturell gedeutet wurden.

Salze des einwertigen Anions $[X_2^{2-}CoA_3]^{1-}$ [135]).

Von diesem Typus ist nur eine Reihe bekannt.

Dioxalato-triammin-kobaltiate $[(C_2O_4)_2Co(NH_3)_3]M^I$

Durch Einwirkung von Oxalsäure auf $[C_2O_4 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_3]$ (S. 790) oder $[C_2O_4 \cdot HO \cdot Co(NH_3)_3]$ (S. 790) wird die Säure $[(C_2O_4)_2Co(NH_3)_3]H$ gewonnen; sie ist ein bläulichrotes Krystallpulver, unlösl. in Wasser und Alkohol, lösl. in Alkalien und konz. Säuren. Aus der Säure sind Kalium-, Ammonium-, Pyridiniumsalz (alle mit $2\,H_2O$) als bläulichrote amorphe Niederschläge erhalten.

Salze der einwertigen Anionen $[X_2^{2-}CoA_4]^{1-}$.

Disulfito-tetrammin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]M^I$.

Diese Verbindungen sind fast gleichzeitig von Hofmann, Reinsch[43]) und Werner, Grüger[44]) beschrieben worden. Werner, Grüger[44]) formulierten sie $[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]M^I$, so daß also die SO_3-reste einzählig-zweiwertig wären, d. h. sie verdrängen aus dem $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$-komplex nur $2\,NH_3$, vermindern aber gleichzeitig die Wertigkeit um 4 Einheiten, was durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann:

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\right]Na \quad \text{oder} \quad \left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}SO_3Na\\SO_3\end{matrix}\right]$$

Die an sich mögliche Formulierung $[(NH_3)_4CoSO_3]$-SO_3Na scheidet aus, wenn man die vorhandene Isomerie (im Einklang mit allen Bearbeitern dieses Gebietes) als räumlich betrachtet. Die Untersuchung dieser Stoffe ist allerdings noch nicht so weit gediehen, daß die mitgeteilten Ergebnisse in allen Punkten als gesichert zu betrachten wären.

Nach Hofmann, Jenny[53]), denen sich spätere Bearbeiter[422, 423]) anschlossen, treten die Salze dieser Reihe in 2 raumisomeren Formen auf. Die zuerst beschriebenen braunen, wenig löslichen Salze[43, 44]) entsprechen — nach Analogie mit den beiden $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]$-formen — der cis-Konfiguration, die später erhaltenen goldgelben, leichter löslichen Salze[53]) besitzen trans-Konfiguration. Die Isomerie bleibt in Lösung bestehen.

NH_4- und Na-salze beider Reihen entstehen neben- oder nacheinander, wenn eine Lösung von $[(CO_3)Co(NH_3)_4]Cl$ oder eine oxydierte ammoniakalische Kobaltacetatlösung mit SO_2, NH_4HSO_3 oder $NaHSO_3$ behandelt wird. Säuregrad und Mengenverhältnisse spielen eine wichtige Rolle, so daß die Darstellungsbedingungen der einzelnen Salze in Kürze nicht anzugeben sind. Die übrigen Salze werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Die isomeren (allerdings im H_2O-gehalt unterschiedenen) Stoffe verhalten sich auch chemisch verschieden: cis-Salze lösen sich in konz. H_2SO_4 zuerst violettrot, in konz. HCl bräunlichgelb; bei trans-Salzen ist in beiden Säuren die erste Färbung gelbrot; durch konz. HCl werden beide Isomere schließlich in $[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]Cl$ verwandelt[53]). Unterschiede zeigen sich auch in der Zersetzungsgeschwindigkeit im Licht der Quarzlampe[227]) (Z = Zersetzungsgrad in Prozent nach 60′; K = Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion):

Salz	Ungefiltertes Licht Z	Ungefiltertes Licht $K \times 10^6$	Licht von $\lambda = 366\ m\mu$ Z	Licht von $\lambda = 366\ m\mu$ $K \times 10^6$
dunkelbraun (cis-)	22	413	8	151
rotgelb (trans-)	19	266	5,5	101

Da allgemein cis-Formen zersetzlicher sind als trans-Formen, so würde dieser Befund die obige Auffassung stützen. — Vgl. hierzu auch die Äthylendiaminverbindungen.

Cis-Reihe.

Darst. s. oben. Braun, wenig lösl.; nach Gefrierpunktbestimmungen binäre Elektrolyte. Reaktionen s. oben.

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Na \cdot 2H_2O$. Darst. s. oben. Gelb- bis schwarzbraune doppeltbrechende Platten, monoklin[43, 44, 53]). Ein 1-Hydrat (rotgoldgelbe Platten)[43]) und ein 3-Hydrat (rotbraune doppeltbrechende Nadeln)[53]) sind gleichfalls beschrieben.

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]K$, aus NH_4-salz und KOH; gelbbraune Nadeln[44]).

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Rb \cdot 2H_2O$, aus NH_4-salz und RbOH; hellbraune Nadeln[44]).

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]NH_4 \cdot 3H_2O$, Darst. s. oben; gelb- bis schwarzbraune Prismen, monoklin, a:b:c = 0,859:1:0,534, $\beta = 111^\circ 23'$; mäßig lösl. [43 44, 53]). Zerfall im Licht s. oben.

Lithium- und Cäsiumsalz sind nur in Form von Doppelsalzen $2[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Li \cdot (NH_4)_2SO_3$ und $[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Cs \cdot 2(NH_4)_2SO_3 \cdot 2H_2O$ bekannt[44]).

Literatur S. 831.

trans-Reihe.

Die Verbindungen werden wegen ihrer größeren Löslichkeit aus Mutterlaugen der cis-Salze gewonnen; Reaktionen s. oben.

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Na \cdot 4H_2O$, goldgelbe Nadeln, leicht lösl.[53]).

$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]NH_4 \cdot 4H_2O$, rötlichgelbe, doppeltbrechende Prismen[53]). Ein Anhydrid (hellgelbe sechseckige Blätter) ist auch beschrieben worden[423]).

Disulfito-diäthylendiamin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Coen_2]M^I$.

(cis?)-Natriumsalz $[(SO_3)_2Coen_2]Na \cdot 3H_2O$, entsteht aus der braunen Lösung von $[CO_3Coen_2]Cl$ und $NaHSO_3$ in rotbraunen, sehr leicht lösl. Prismen; nach Gefrierpunktsbestimmungen verhält sich das Salz als binärer Elektrolyt; geht mit konz. HCl in $[Cl_2Coen_2]Cl$ über. Die Konfiguration ergibt sich aus der Darstellung[422]).

(trans?)-Ammonium-salz, $[(SO_3)_2Coen_2](NH_4)$. Wird aus trans-$[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]NH_4$ beim Erwärmen mit Äthylendiamin erhalten und bildet gelbe, viereckige Krystalltafeln, die in kaltem Wasser schwerlöslich sind[423]). Die Sulfitogruppen nehmen wahrscheinlich die trans-Stellung ein, weil das Ausgangsmaterial eine trans-Verbindung ist und weil es nicht gelungen ist, das Salz in optische Antipoden zu spalten[423]).

cis-Disulfito-äthylendiamin-trans-diammin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Coen(NH_3)_2]M^I$.

Das Ammoniumsalz ($3H_2O$) wird aus der entsprechenden (cis-)Tetramminverbindung und en dargestellt. Braungelbe, lösliche Tafeln[422]).

Disulfito-dipropylendiamin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Co \cdot pn_2]M^I$.

Ammoniumsalz, $[(SO_3)_2Co \cdot pn_2]NH_4$, wird aus dem gelben Ammonium-trans-disulfito-tetrammin-kobaltiat durch Erwärmen mit Propylendiamin dargestellt und ist deshalb auch selbst eine trans-Verbindung[422]).

Disulfito-aquo-triammin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]M^I$.

Einige von Hofmann, Jenny[53]) und Hofmann, Reinsch[43]) dargestellte Verbindungen sind nach Riesenfeld[423]) als Glieder dieser Reihe aufzufassen.

Säure $[(SO_3)_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]H \cdot H_2O$ entsteht aus einer ammoniakalischen oxydierten Kobaltlösung durch Sättigen mit SO_2, Filtration und Zusatz von NH_3 in dunkelbraunen doppeltbrechenden Tafeln[53]).

Natriumsalz $[(SO_3)_2Co \cdot H_2O(NH_3)_3]Na \cdot 2H_2O$ wird ähnlich wie die Säure erhalten, wenn man zum Schluß ammoniakalische Na_2SO_3-lösung zusetzt; dunkelbraune rhomb. Krystalle, wenig lösl.[53]). Zwei weitere Hydrate des Na-salzes (goldgelbe Blätter mit $3H_2O$ und dunkelgelbe rhomboedrische Krystalle mit $6H_2O$) sind in ähnlicher Weise erhalten worden[43]).

Dithiosulfato-diäthylendiamin-kobaltiate, $[(S_2O_3)_2Coen_2]M^I$.

Durch Umsetzung von 1,2- oder 1,6-$[Cl_2 \cdot Coen_2]Cl$ mit $Na_2S_2O_3$ entstehen 1,2-$[(S_2O_3)_2Co \cdot en_2]Na$ in rotvioletten Nadeln und 1,6-$[(S_2O_3)_2Co \cdot en_2]Na$ in grünen rhombischen Platten[472]).

Literatur S. 831.

Di-chromato-tetrammin-kobaltiate, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]M^I$ [249]).

Einige Alkalimetallsalze sind durch Einwirkung von Alkalichromat und -bichromat auf Diaquo-tetrammin-kobalti-salze erhalten worden. Je nach dem Verhältnis von Chromat und Bichromat entstehen dabei grüne oder braungrüne Verbindungen; jene sind auf Grund der Farbe als trans-, diese als cis-Verbindungen anzunehmen [249]).

cis-Lithium-salz, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]Li \cdot 1,5\,H_2O$.

cis-Natrium-salz, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]Na$. In Wasser schwerlöslich.

cis-Magnesiumsalz, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]_2[Mg(H_2O)_6] \cdot 4\,H_2O$, dunkelgrün.

trans-Natrium-salz, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]Na$. Löslichkeit in Wasser bei 20° etwa 3,3 g/l. Die Lösung ist unbeständig.

trans-Magnesium-salz, $[(CrO_4)_2Co(NH_3)_4]_2Mg \cdot 2\,H_2O$, braun.

Salze der einwertigen Anionen $[X_4^{1-}CoA_2]^{1-}$.

Disulfito-diammin-kobaltiate, $[(SO_3)_2Co(NH_3)_2]M^I$.

Diese Verbindungen, in denen SO_3 2 Koordinationsstellen einnimmt, sind nur ganz unzureichend untersucht.

Natriumsalz, $[(SO_3)_2Co(NH_3)_2]Na \cdot 2\,H_2O$ erhielt zuerst Siegert, später Klement [422]) durch Erhitzen von $[(SO_3)_3Co]Na_3$ mit ammoniakalischer $NaHSO_3$-lösung und Umkristallisieren des Produktes unter NH_3-zusatz. Gelbes krystallinisches, sehr wenig lösl. Pulver, das mit konz. HCl Dichrochlorid (S. 734) liefert.

Ammoniumsalz soll nach Riesenfeld [423]) beim Erhitzen von $[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]NH_4$ auf 150° entstehen; Klement [422]) konnte diese Angabe nicht bestätigen, sondern stellte vollständige Zersetzung fest. Damit werden die Angaben über die Konfiguration (auf Grund von Spaltungsversuchen [423])) hinfällig.

Tetranitro-diammin-kobaltiate, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]M^I$.

Übersicht.

Das Ammoniumsalz dieser Reihe ist zuerst von Erdmann [9]) dargestellt worden und wird daher das Erdmannsche Salz genannt. Das Studium der Salzreihe wurde von Gibbs [7, 8]), Jörgensen [10, 30, 45]) und Werner [41, 365]) aufgenommen und weitergeführt.

Das Erdmannsche Salz wird leicht gebildet, wenn ammoniakalische Kobaltosalzlösungen bei Gegenwart von Natriumnitrit und Ammoniumchlorid von einem Luftstrom oxydiert werden [10, 30, 41]). Genaue Vorschriften für die Reindarstellung des Salzes sind von Jörgensen [45]) gegeben worden: Eine Lösung von 90 g $CoCl_2 \cdot aq$ in 250 g H_2O wird in eine Lösung von 100 g NH_4Cl und 135 g $NaNO_2$ in 750 g H_2O und 25 cm³ NH_3 (20%) eingegossen, und das Gemisch 1½ St. mit Luft oxydiert. Man läßt in der Kälte verdunsten, laugt die Krystalle mit warmem Wasser aus und läßt die Lösung wieder krystallisieren. — Die übrigen Salze, insbesondere das Kaliumsalz, sind analog oder durch doppelte Umsetzung darzustellen.

Die Salze sind gelbbraun. Ihre Konstitution und die Valenz des Anions folgen aus den analytischen Daten, die durch osmotische und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden.

Literatur S. 831.

Die *Konfiguration* ist durch Arbeiten von Thomas[194]) und von Shibata[317]) aufgeklärt worden. Bei der Einwirkung von Oxalsäure werden zwei Nitrogruppen in benachbarter Stellung von einer Oxalatogruppe ersetzt und zwei isomere Oxalato-dinitro-diammin-kobalti-komplexe gebildet. Einer von ihnen ist über das Strychninsalz in optisch-aktive Komponenten spaltbar und muß also asymmetrischen Bau besitzen. Der einzig mögliche asymmetrische Bau ist aber der von Fig. 193:

Hieraus folgt, daß die NH_3-Gruppen auch im Salz von Erdmann cis-Stellung einnehmen. Die Konfiguration des Erdmannschen Salzes ist also:

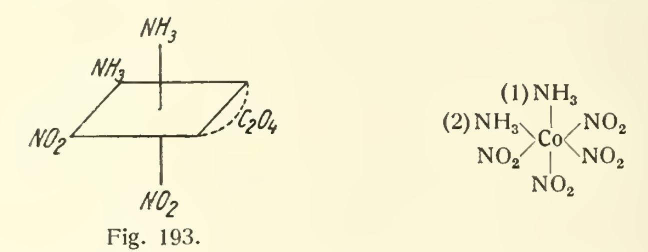


Fig. 193.

was durch die Analyse des Absorptionsspektrums[317]) bestätigt wird.

Riesenfeld, Klement[180]) folgern dagegen aus der Reaktion von $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]NH_4$ mit Äthylendiamin, wobei $[(NO_2)_3Co(NH_3)en]$ entsteht, daß die $2\,NH_3$-gruppen trans-Stellung einnehmen, weil bei cis-Stellung $[(NO_2)_4Co\,en]NH_4$ entstehen sollte; dies ist wohl wenig beweisend.

Das Salz von Erdmann bildet in vielen Fällen ein wichtiges Ausgangsmaterial bei der Darstellung anderer Kobaltikomplexe. Die Nitrogruppen werden leicht ganz oder teilweise von anderen Gruppen ersetzt, wie von Chlor, Oxalato-, Aquo-, Ammin-, Äthylendiamin.

Die analytischen Reaktionen des Anions sind wenig charakteristisch; eine Lösung (1%) gibt mit Ag˙, Tl˙, Rb˙, Cs˙, Cinchonin gelbe Niederschläge.

Salze von $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]'$.

Natriumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Na$. Die Adsorption an Kohle und die damit verbundene Zersetzung sind von Schilow und Nekrassow[208]) untersucht worden.

Kaliumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K$. Darst. s. oben. Ockerbraune, rhombische Prismen, $a:b:c = 0{,}8783:1:0{,}5192$; isomorph mit NH_4-salz. $D\ 15^0 = 2{,}076$[66]), $D^{25}/_4 = 2{,}163$, Mol.-Vol. = 146,2[213]). *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,0240 Mol/l[163]), bei 16,5°: 1,758 g/100 g. W. = 0,0556 Mol/l[106]); bei 20°: 0,0651 Mol/l[492]).

Für die *Gefrierpunkte* (Δt) der Lösungen wurde gefunden[142]):

$Mol/l \times 10^3 =$	2,54	5,15	12,36	24,90
$\Delta t =$	— 0,00931	0,01883	0,04463	0,08847
$i = \Delta t_{mol}/1{,}85 =$	1,98	1,97	1,95	1,92

Hiernach findet also Dissociation in 2 Ionen statt.

Das *Absorptionsspektrum* hat nach Schleicher[347]) Maxima bei 450 und 340 mμ; Hantzsch[100]) bestätigte das letzte und fand ein weiteres Maximum bei 250 mμ; auch Lösungen in Methylalkohol zeigten ähnliche Absorption, doch sind alle Lösungen veränderlich. Vgl. auch Valla[105]).

Literatur S. 831.

Für das *elektr. Leitvermögen* fanden Werner, Miolati[29]):

l/Mol =	250	500	1000	2000
μ (Ohm^{-1}) =	98,5	103,1	105,5	111,8 (umgerechnet)

Bei tiefer Temperatur addiert das Salz $2NH_3$; die gebildete Verbindung ist bis -8^0 stabil[204]).

Die Verwendung des Salzes als mikroanalytisches Alkaloidreagenz ist vorgeschlagen worden[362]).

Rubidiumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Rb$. Darst.[45]). $D^{25}/_4 = 2,342$, Mol.-Vol. = 154,8[213]). *Lösl.* bei 20^0: 0,025 Mol/l[492]).

Cäsiumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Cs$. Darst.[45]). $D^{25}/_4 = 2,564$, Mol.-Vol. = 159,9[213]).

Löslichkeit bei 0^0: 0,00531, bei 20^0: 0,0172 Mol/l.[163, 492]).

Ammoniumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]NH_4$, Darstellung s. oben; bildet rhombische, mit dem Kaliumsalz isomorphe Krystalle[66, 184]).

Dichte: D 15^0 = 1,933[66]); $D^{20}/_4 = 1,972$[184]); $D^{25}/_4 = 1,876$[213]).

Die *magnet. Suscept.* $\chi = -0,080 \cdot 10^{-6}$ [209]). Der *Brechungsindex* ist gleich 1,74–1,78, von der Richtung abhängig[184]).

Die *osmotischen Eigenschaften* der Lösungen sind denen des Kaliumsalzes sehr ähnlich[142]).

Die *Lichtabsorption* ist von 682 bis 540mμ gering, steigt dann aber stark an[126]); Shibata[364]) fand Maxima bei 454, 333 und 250 mμ, ähnlich wie bei 1,6-$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$; vgl. das K-Salz.

Die Lösung ist im Dunkeln beständig; im unfiltrierten Licht der Quarzlampe wird das Salz in 0,001-molarer Lösung in 60 Minuten zu einem Betrage von 37,8% zersetzt. Die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion ist gleich $8 \cdot 10^{-4}$ Min^{-1} [207]).

Tetramethylammoniumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]N(CH_3)_4$. Löslichkeit in Wasser bei 0^0: 0,00749, bei 20^0: 0,0197 Mol/l[163]).

Silbersalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Ag$[45]). Löslichkeit in Wasser: bei 0^0: 0,000772, bei 20^0: 0,00210 Mol/l[163]).

Thalliumsalz, $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]Tl$. Löslichkeit in Wasser bei 0^0: 0,00251, bei 20^0: 0,00789 Mol/l[163]).

Salze von Kupfer-, Zink- und Nickelamminen sind von Ephraim und Moser[363]) dargestellt worden.

Salze von Kobaltiamminen

werden durchweg durch doppelte Umsetzung erhalten; es sind hier nur die wichtigsten angegeben.

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_3[Co(NH_3)_6]$, polymer mit $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3)$; orange[26]). *Löslichkeit* in Wasser bei 0^0: 0,000043 Mol/l[163]), bei 25^0: 0,0001641 Mol/l[257]).

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_2[Cl \cdot Co(NH_3)_5]$. *Löslichkeit* in Wasser bei 0^0: 0,000173, bei 20^0: 0,000637 Mol/l[163]).

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]_2[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]$, orangegelb[26]). Löslichkeit in Wasser bei 0^0: 0,00031, bei 20^0: 0,00099 Mol/l[163]). Absorptionsspektrum und die Leitfähigkeit sind von Shibata[364]), die Sedimentationswirkung von Matsuno[323]) bestimmt worden.

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2][1,2\text{-}(NO_2)_2Co(NH_3)_4]$ (Flavosalz), gelbbraune Mikrokrystalle sehr verschiedener Form[26]); $D^{32,5}/_4 = 2,0324$[146]).

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2][1,6\text{-}(NO_2)_2Co(NH_3)_4]$ (Croceosalz), orangegelbe Nadeln[26]); $D^{32,5}/_4 = 2,0291$[146]).

Literatur S. 831.

Diese beiden Salze sind polymer mit $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$. Für ihre *Löslichkeiten* sind folgende Werte angegeben (Mol/l):

Flavosalz: bei 0°: 0,00095[163]; bei 20°: 0,0033[163]; bei 32,5°: 0,0074 Mol/l[146])
Croceosalz: bei 0°: 0,000096[163]; bei 20°: 0,000355[163]; bei 32,5°: 0,0008 Mol/l[146].

Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen und Aktivitätskoeffizient sind von Brönsted, La Mer[199]) bestimmt worden; vgl.[492]).

Das molare Lösungsvolumen ist gleich 233,3 cm³, die Elektrostriktion, d. h. die Kontraktion des Lösungsmittels infolge der Ionenladungen ist gleich 6,8 cm³ [305]).

Absorptionsspektra, Leitfähigkeit und *Sedimentationsvermögen* beider Verbindungen sind bestimmt worden[323, 364]).

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2][CO_3Co(NH_3)_4]$. *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,00366, bei 20°: 0,0124 Mol/l[163]).

$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2][C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_4]$. *Löslichkeit* in Wasser bei 0°: 0,00103 Mol/l[163]).

Tetranitro-di(p-toluidin)-kobaltiate, $[(NO_2)_4Co(C_7H_9N)_2]M^I$.

Das p-Toluidinsalz dieser Reihe ist von Hofmann, Buchner[361]) durch Einwirkung von p-Toluidin auf Natrium-hexanitro-kobaltiat erhalten worden und bildet bräunlichrote, schwerlösliche Prismen.

Dinitro-dichloro-diammin-kobaltiate, $[(NO_2)_2Cl_2 \cdot Co(NH_3)_2]M^I$.

Das Nitro-chloro-tetrammin-kobalti-salz dieser Reihe,

$$[(NO_2)_2Cl_2Co(NH_3)_2]\,[NO_2 \cdot Cl \cdot Co(NH_3)_4],$$

ist von Jörgensen[42]) bei der Einwirkung von Salzsäure auf

$$1,6\text{-}[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]\,[(NO_2)_4Co(NH_3)_2],$$

neben anderen Produkten als tief karmoisinrotes Krystallpulver erhalten worden. Beim Erhitzen mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet[42]).

Dioxalato-diammin-kobaltiate, $[(C_2O_4)_2Co(NH_3)_2]M^I$.

Ammoniumsalz, $[(C_2O_4)_2Co(NH_3)_2]NH_4 \cdot H_2O$. In Dichloro-diaquo-diammin-kobalti-chlorid werden, wie zu erwarten, alle Gruppen mit Ausnahme der Ammingruppen durch das Oxalation leicht verdrängt. Man erwärmt mit Oxalsäure auf 50–60° und fällt das Ammoniumsalz mittels Salmiak in alkoholischer Lösung aus. Das Salz bildet violette Krystallblätter, in kaltem Wasser leicht löslich. Die Spaltung in optisch aktive Komponenten mit Hilfe von Strychnin ist nicht gelungen, weshalb die Konfiguration wahrscheinlich symmetrisch ist[180]).

Das Bariumsalz ($+ 4H_2O$) und das Kobalt(2)-salz ($+ 7H_2O$) sind dargestellt worden, möglicherweise auch die freie Säure, $[(C_2O_4)_2Co(NH_3)_2]H \cdot 2H_2O$, letztere Verbindung in der Form leichtlöslicher, violetter Krystalle[256]).

Die sehr geringe Löslichkeit von trans-Dinitro-tetrammin-kobalti- und von trans-Dichloro-tetrammin-kobalti-salz sind bestimmt worden[163]).

Oxalato-dinitro-diammin-kobaltiate, $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]M^I$.

Übersicht.

Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Kalium-tetranitro-diammin-kobaltiat werden 2 Nitrogruppen von einer Oxalatogruppe verdrängt[34]):

$$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K + H_2C_2O_4 \rightarrow [(NO_2)_2C_2O_4Co(NH_3)_2]K + 2HNO_2.$$

Literatur S. 831.

Dieser Austausch kann zu 2 Isomeren führen, wenn im $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K$ die beiden NH_3-gruppen cis-Stellung einnehmen, wie Fig. 194 zeigt; bei trans-Stellung wäre nur ein $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]M$ möglich.

In der Tat wird nach Thomas[194]) bei der Einwirkung von Oxalsäure auf das Erdmannsche Salz zuerst ein Alkalisalz und aus diesem ein Bariumsalz erhalten, das sich durch fraktionierte Krystallisation in 2 durch Löslichkeit und Krystallform unterschiedene Verbindungen zerlegen läßt, nämlich eine rhombische, leichtlösliche Form und eine monokline, weniger lösliche Form. Das rhombische Salz ist mit Hilfe von Strychninsulfat in zwei enantiomorphe Salze spaltbar und besitzt somit die asymmetrische Konfiguration I, ist also Barium-cis-dinitro-oxalato-cis-diammin-kobaltiat. Das monokline Bariumsalz ist nicht spaltbar, (weil symmetrisch) und besitzt die Konfiguration II[194]). Vgl. hierzu die abweichende Auffassung von Riesenfeld, Klement[180]).

Fig. 194.

Bevor diese Verhältnisse bekannt waren, hat man die unmittelbar erhaltenen $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]$-salze als einheitlich betrachtet; ob dies wirklich zutrifft oder ob Gemische vorliegen, ist z. Z. nicht zu entscheiden.

Bei der Darstellung des Ammoniumsalzes, das als Ausgangsmaterial für alle übrigen Salze dient, darf die Temp. nicht über 50° gesteigert werden, weil sonst (infolge Teilreduktion) Co^{II}-doppelsalze entstehen. — Die Oxalato-dinitro-diammin-kobaltisalze sind braun und meist wenig löslich[34]).

Salze.

Säure $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]H$ ist nur in Lösung (aus Ag-salz + HCl) bekannt[34]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]Na \cdot 2H_2O$, braune Prismen[34]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]K \cdot H_2O$, braune rhomb. Prismen[34, 256]). Die cis-cis-Form (I, s. oben) krystallisiert rhomboedrisch, isomorph mit NH_4- und Ba-salz derselben Konfiguration[184]); sie ist in opt. Antipoden gespalten worden, die die spez. Drehung $[\alpha]_D = \pm 154°$ zeigen[194]); die trans-cis-Form (II) krystallisiert monoklin[184]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]NH_4 \cdot H_2O$, Darst. s. oben; rotbraune rhomb. Prismen; Lösl. (Raumtemp.): 3,3 g/100 g H_2O[34, 180]). Die Lichtabsorption der Lösung zeigt Maxima bei 485 und 335 mμ[347, 364]). Mit den meisten Metallsalzen gibt die Lösung Niederschläge[34]). — Die cis-cis-Form (I) ist rhomboedrisch, isomorph mit K-salz; die trans-cis-Form (II) ist monoklin[184]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2(CH_2 \cdot NH_3)_2 \cdot 2H_2O$, braunrote Prismen, wenig lösl.[180]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]Ag \cdot H_2O$, zinnoberrote Prismen[34]); Lösl. bei 0°: 0,00278, bei 20°: 0,00822 Mol/l[163]).

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2Mg$; Lösl. bei 0°: 0,00348 Mol/l[163]). Auch ein Mg-NH_4-salz ($6H_2O$) ist beschrieben[34]).

Literatur S. 831.

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2Ba \cdot 3H_2O$, braungelbe Krystalle[34]; über die Zerlegung in 2 Isomere, deren Löslichkeit, Krystallformen und Spaltung ist oben nach [184, 194] berichtet.

$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2Co \cdot 2$ oder $6H_2O$, aus NH_4-salz + HBr oder $H_2C_2O_4$; rotbraun[180].

Ein Doppelsalz $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_3CoNH_4 \cdot 9H_2O$ (braune Rhomboeder) entsteht, wenn die Reaktion zwischen $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]NH_4$ und $H_2C_2O_4$ bei $\sim 100^0$ durchgeführt wird; es liefert mit $Ag^{\cdot}$ das

$$[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_3CoAg \cdot 9H_2O$$ [34];

eine analoge K-verbindung ist gleichfalls erhalten worden[156].

Salze mit Amminen von Zn, Cd, Cu, Ni haben Ephraim, Moser[363] beschrieben.

Salze von $[C_2O_4(NO_2)_2Co(NH_3)_2]H$ mit Co^{III}-amminen sind mehrfach hergestellt[34]. Vom Luteo- und Oxalato-tetrammin-salz sind Löslichkeit und Aktivitätskoeffizient bestimmt worden[163, 257, 199].

Malonato-dinitro-diammin-kobaltiate, $[C_3H_2O_4 \cdot (NO_2)_2Co(NH_3)_2]M^I$.

Das Bariumsalz, $[C_3H_2O_4 \cdot (NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2Ba \cdot 2H_2O$, ist von Thomas[194] (wie die analoge Oxalatoverbindung) dargestellt worden. Die Ammingruppen nehmen cis-Stellung ein. Vgl. auch [180].

Di-acetylacetonato-dinitro-kobaltiate, $[(NO_2)_2Co(C_5H_7O_2)_2]M^I$.

Die Verbindungen gehören zu den teilweise innerkomplexen Salzen, indem der Acetylacetonrest 2 Ammingruppen und 2 Acidogruppen entspricht. Dargestellt sind Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium-, Thallium- und Silbersalze[327]; die nähere Beschreibung findet man in diesem Band, S. 492.

Di(dimethylglyoxim)-dinitro-kobaltiate, $[(DH)_2(NO_2)_2Co]M$[95].

Beim Erwärmen von Natrium-hexanitro-kobaltiat mit Dimethylglyoxim (DH_2) werden 4 Nitrogruppen durch 2 Oximreste ersetzt, wobei die Ladung des Anions auf 1 – steigt[95]:

$$[(NO_2)_6Co]Na_3 + 2DH_2 \rightarrow [(NO_2)_2(DH)_2Co]Na + 2NaNO_2 + 2HNO_2.$$

Die Salze mit farblosen Kationen sind bräunlichgelb, die Alkalimetallsalze sind in Wasser löslich. Die molaren Leitvermögen (μ) dieser Salze und die der Säure bei 25^0 zeigen die Werte binärer Elektrolyte:

l/Mol	μ_{25^0} für das Kation					
	H	Na	K	Rb	Cs	NH_4
250	338,1					
500	341,4	65,8	91,8	95,3		
1000	340,1	66,5	93,4	96,8	95,5	92,1
2000	338,3	68,4		97,4	97,5	94,1

Hieraus berechnet sich die *Beweglichkeit* des Anions zu 18,0.

Die sinkenden Werte der Säureleitfähigkeit bei steigender Verdünnung sind von einer Hydratisierung des Komplexes verursacht, wodurch ein Nicht-elektrolyt gebildet wird:

$$[(NO_2)_2(DH)_2Co]H + H_2O \rightarrow [NO_2(DH)_2Co \cdot H_2O]^0 + HNO_2.$$

Literatur S. 831.

Diese Veränderung verläuft in verdünnter Lösung schneller, wie die Leitfähigkeit der Säure nach verschiedenen Zeiten zeigt.

Säure, $[(DH)_2(NO_2)_2Co]H \cdot H_2O$, wird aus dem Natriumsalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und bildet mikroskopische, dicke, hexagonale Tafeln oder kurze Prismen. Im festen Zustand an freier Luft ziemlich beständig; in verschlossenem Gefäß ziemlich rasch zersetzlich, beim Erhitzen schneller. Bei der Erwärmung in Wasserlösung werden dunkelbraune, schwerlösliche Krystalle von Nitro-di(dimethylglyoxim)-aquo-kobalt, $[NO_2(DH)_2CoH_2O]$ (s. S. 793) gebildet.

Natriumsalz $[(DH)_2(NO_2)_2Co]Na$, Darst. s. oben, nicht ganz rein erhalten; leicht löslich, auch in Alkohol (95%).

Ammoniumsalz, $[(DH)_2(NO_2)_2Co]NH_4 \cdot H_2O$, wird aus dem Natriumsalz mit Ammoniumchlorid gefällt. Bräunlichgelbe Nadeln, die bei 100° 1 H_2O abgeben.

Äthylammoniumsalz, $[(DH)_2(NO_2)_2Co]H \cdot NH_2 \cdot C_2H_5 \cdot H_2O$. Wasserlöslich.

Diisobutylammoniumsalz, $[(DH)_2(NO_2)_2Co]H \cdot NH(C_4H_9)_2$. Bräunliche Nadeln, lösl. in H_2O und Alkohol.

Salze der zweiwertigen Anionen $[X_5^{1-}CoA]^{2-}$.

Ergebnislose Versuche, zu diesen Komplexen zu gelangen, sind in einer Dissertation [330]) beschrieben. Es ist auch später nur ein Vertreter dieses Typus bekannt geworden.

Im weiteren Sinne lassen sich dieser Verbindungsform zuzählen: Pentacyanoaquo-kobaltiate $[(CN)_5Co \cdot H_2O]M_2$ [328, 329]) und Pentacyano-isonitrilalkyl-kobaltisäure $[(CN)_5Co(CNR)]H_2$ [384, 385]), die bereits früher (S.448 u. 458) beschrieben, aber noch keineswegs ausreichend gekennzeichnet sind.

Pentametaborato-ammin-kobaltiate, $[(BO_2)_5Co \cdot NH_3]M^I_2$.

Diese Verbindungsreihe ist der einzige Repräsentant der Pentacido-monoammin-kobalti-verbindungen. $[X_5CoNH_3]M_2$. Das Natriumsalz wird durch Erwärmen von Trinitrato-triammin-kobalt mit Natriummetaborat in wäßriger Lösung dargestellt. Man erhält eine grauviolette Fällung, in Wasser schwerlöslich. 1 g des Salzes löst sich in etwa 3000 g Wasser [250]).

Salze der dreiwertigen Anionen $[X_6^{1-}Co]^{3-}$.

Die weiterhin zusammengestellten Anionenkomplexe gehören — mit verschwindenden Ausnahmen — nicht mehr zu den Kobaltiamminen; sie sind vielmehr die Endglieder der Reihen, die bei vollständigem Ersatz aller Amminogruppen durch Acidoreste entstehen; zum größten Teil wurden sie bereits an früheren Stellen dieses Bandes besprochen. Ihre Aufzählung erfolgt hier noch einmal, um die erwähnte Beziehung zu betonen, und um eine Reihe von Kobaltiamminsalzen jener Anionenkomplexe in neuem Zusammenhang anzuführen.

Trisulfito-kobaltiate, $[(SO_3)_3Co]M_3^I$.

Die Metallsalze dieser Reihe sind S. 480 beschrieben; von Kobaltiamminsalzen bleiben zu erwähnen:

$[Co(SO_3)_3][Co(NH_3)_6] \cdot H_2O$ [425, 426]), gelbe Nadeln [331]).
$[Co(SO_3)_3][Co(H_2O)(NH_3)_5] \cdot 3\,H_2O$ [425, 426]).

Literatur S. 831.

Trisulfito-triammin-kobaltiat, $[(SO_3)_3Co(NH_3)_3]M_3^I$.

Das Kobaltisalz, $[(SO_3)_3Co(NH_3)_3]Co$, wird nach Riesenfeld[423]) beim Sättigen einer oxydierten, ammoniakalischen Kobaltochloridlösung mit Schwefeldioxyd bei guter Kühlung gewonnen. Gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Aus der Mutterlauge wird das entsprechende

Ammoniumsalz, $[(SO_3)_3Co(NH_3)_3](NH_4)_3$, in braunroten Säulen nach dem Einengen erhalten.

Disulfito-sulfato-triaquo-kobaltiate, $[(SO_3)_2SO_4 \cdot Co(H_2O)_3]M_3^I$.

Ein Hexammin-kobaltisalz, $[(SO_3)_2(SO_4)Co(H_2O)_3][Co(NH_3)_6] \cdot 2H_2O$, ist durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von Kobaltocarbonat unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniumcarbonat nach längerem Stehen an Luft dargestellt worden. Goldgelbe Krystalle[331]).

Trisulfato-triaquo-kobaltiate, $[(SO_4)_3Co(H_2O)_3]M_3^I$.

Bei der Oxydation vorstehender Verbindung soll ein Triaquo-triammin-kobalti-salz $[(SO_4)_3Co(H_2O)_3]$ $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]$, gebildet werden[331]).

Hexanitro-kobaltiate, $[(NO_2)_6Co]M_3^I$.

Die Salze dieses Komplexes mit Metallen und organischen Basen sind bereits früher (S. 483–490) besprochen worden.

Salze von Kobaltiamminen.

Hexammin-kobalti-salz, $[(NO_2)_6Co][Co(NH_3)_6]$, ist eines der von Jörgensen[26]) dargestellten acht Isomeren mit der Bruttoformel $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$. Gelber Niederschlag, $D^{32,5}/_4 = 2{,}0626$, Mol.-Vol. $= 240{,}5$, Löslichkeit bei 32–33^0 $= 0{,}0215$ g/l[146]). Das molare Lösungsvolumen ist gleich 204,4 cm^3, die Elektrostriktion $= 21{,}2$ cm^3 [305]).

Nitro-pentammin-kobalti-salz, $[(NO_2)_6Co]_2[NO_2 \cdot Co(NH_3)_5]_3$, ist ebenfalls, wie auch die folgenden Verbindungen ein Polymeres von Trinitro-triammin-kobalt. Gelbbraune Nadeln, in Wasser ziemlich löslich[26]). Das Leitvermögen ist wegen der Zersetzlichkeit des Salzes kaum meßbar[29]), wie durch die anomal hohen Leitfähigkeitswerte von Shibata[364]) bestätigt wird.

Dinitro-tetrammin-kobalti-salz, $[(NO_2)_6Co][(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_3$. Die trans-Verbindung ist orangerot, die cis-Verbindung goldfarben[26]). Die Leitfähigkeit beider Salze ist normal[364]).

Tetranitro-dihydroxo-kobaltiate, $[(NO_2)_4(HO)_2Co]M_3^I$.

Diese Verbindungen sind bereits früher (S. 490) besprochen.

Trinitro-trihydroxo-kobaltiate, $[(NO_2)_3(HO)_3Co]M_3^I$.

Bereits früher (S. 491) besprochen.

Tricarbonato-kobaltiate, $[(CO_3)_3Co]M_3^I$.

Sind bereits früher (S. 494) beschrieben.

Trioxalato-kobaltiate, $[(C_2O_4)_3Co]M_3^I$.

Die Salze dieses Komplexes sind S. 496ff. besprochen. An dieser Stelle sind nur noch die Salze mit Kobalti- und Chromiamminen zu erwähnen.

Verbindungen mit Kobaltiamminen.

$[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]\cdot 3\,H_2O$, schwarzgrüne Krystalle, trigonal[80, 182]); Lösl. bei 0°: 0,00002 Mol/l[163]).

$[Co\,en_3][Co(C_2O_4)_3]\cdot x\,H_2O$, grasgrün[80]).

$[Co\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3]\cdot 5\,H_2O$, grün, wenig lösl.[396]).

$[HO\cdot Co(NH_3)_5]K[Co(C_2O_4)_3]\cdot 6\,H_2O$, grün[256]).

$[CO_3\cdot Co(NH_3)_4]_2K[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4{,}5\,H_2O$, violette Nadeln[256]).

$[C_2O_4\cdot Co(NH_3)_4]_3[Co(C_2O_4)_3]\cdot 4\,H_2O$, schwarze Nadeln[256]); Lösl. bei 0°: 0,00083 Mol/l[163]).

Außerdem sind von der letzten Verbindung noch mehrere Kaliumdoppelsalze bekannt.

Verbindungen mit Chromiamminen.

$[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]\cdot 3\,H_2O$, grüne Blätter[80]); *magnet. Suscept.* $\chi = +\,18{,}01\cdot 10^{-6}$ [152, 324, 325]).

$[Cr\,en_3][Co(C_2O_4)_3]$, $\chi = +\,13{,}81\cdot 10^{-6}$ [152, 324, 325]).

$[Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3]\cdot 4{,}5\,H_2O$, grüne Nadeln, fast unlösl.[396]).

$[Cr\,pn_3][Co(C_2O_4)_3]\cdot H_2O$, grün[80]); $\chi = +\,11{,}25\cdot 10^{-6}$ [152, 324, 325]).

Trimalonato-kobaltiate, $[(C_3H_2O_4)_3Co]M_3^I$.

Bereits besprochen auf S. 507.

Hexacyano-kobaltiate, $[(CN)_6Co]M_3^I$.

Kobalticyanwasserstoffsäure, ihre Salze sowie die Verbindungen mit Alkoholen sind bereits auf S. 444–458 beschrieben; es sind hier noch die Salze der Kobaltiammine zu besprechen.

$[Co(CN)_6][Co(NH_3)_6]$, Darst. aus den Komponenten[3, 17]); rötlich orangegelbe trigonale Prismen; D 15° = 1,700[182]); Löslichkeit bei 0°: $7\cdot 10^{-6}$, bei 20°: $16\cdot 10^{-6}$ Mol/l[163]). Kristallgitter s. unten.

$[Co(CN)_6][Co\,en_2\,pn]\cdot 3\,H_2O$, gelb, wenig lösl.[396]).

$[Co(CN)_6][Co\,pn_3]\cdot 3\,H_2O$, rotgelbe Nadeln, wenig lösl.[80]).

$[Co(CN)_6][Co(H_2O)(NH_3)_5]$, bereits S. 671 beschrieben; Krystallgitter s. unten.

$[Co(CN)_6][Co(H_2O)_2(NH_3)_4]$, bereits S. 673 beschrieben; Krystallgitter s. unten.

Der *Krystallbau* von Hexammin-, Aquo-pentammin- und Diaquo-tetramminsalz ist von Hassel und Salvesen[237]) ermittelt worden. Von den beiden Ionen des Gitters liegt das eine in den Ecken, das andere in der Raummitte eines Rhomboeders von etwa 96° Kantenwinkel. Die Lage der Sechsergruppen um das Zentralatom ist aber wahrscheinlich immer eine solche, daß der wirkliche Elementarkörper das viermal so große Rhomboeder mit einem Kantenwinkel von etwa 112° ist. Die Ersetzung von Ammoniak durch Wasser hat fast keinen Einfluß auf die Struktur. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:

	b (ÅE)	D (ÅE)
Hexammin-salz	10,89	10,81
Aquo-pentammin-salz	10,74	10,85
Diaquo-tetrammin-salz	10,62	11,01

wo b die halbe große Flächendiagonale des großen Rhomboeders, D die Raumdiagonale ist.

Literatur S. 831.

Dekacyano-μ-sulfito-dikobaltiate, $[(CN)_5Co-O\cdot SO\cdot O-Co(CN)_5]M_6$.

Bereits S. 461 beschrieben.

Tricysteinato-kobaltiate, $[(S\cdot R)_3Co]M^I_3$.

$$(H\cdot SRH = \text{Cystein} = HS\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH).$$

Durch Oxydation im Luftstrom einer schwach sauren ($p_H = 5\text{-}6$)-Lösung von Cystein-hydrochlorid und Kobalt(2)-chlorid wird die freie Säure als rote, in Wasser und Säuren unlösliche Verbindung dargestellt. Die Struktur wird vom Entdecker durch folgendes Bild veranschaulicht[292]):

```
      R       SH
     / \     / \
HS ······ Co ────── R
     /       \
  R ─────────── SH
```

d. h. das Cystein ist durch die Thiol- und Carboxylgruppen koordiniert, nicht durch die Aminogruppen. Für diese Auffassung sprechen das Absorptionsspektrum der Verbindung und der Vergleich mit den analogen Thioglykolat- und Alaninkomplexen.

Anhang.

Salze der vierwertigen Anionen $[X_1^{7-}Co]^{4-}$.

Pentacyano-thiosulfato-kobaltiate, $[S_2O_3\cdot(CN)_5Co]M^I_4$.

Diese Verbindungen sind S. 458 beschrieben.

Mehrkernige Kobaltiammine.

Übersicht.

Als „mehrkernig“ wird man im weiteren Sinne alle Kobaltiammine bezeichnen, deren komplexes Ion 2 oder mehr Kobaltatome enthält. Diese Gesamtgruppe läßt sich in zwei Klassen einteilen, die sich nach der Art der Verkettung der Kobaltatome unterscheiden. In der ersten, wenig umfangreichen Klasse findet die Bindung der beiden Metallatome durch Atomgruppen (vorzugsweise 2- oder mehrwertige Säureanionen) statt, die ihre normale Valenz betätigen. Hierher gehören etwa

$[CO_3\{Co(NH_3)_5\}_2]X_4$ oder $[SO_4\{(NO_2)_2Co(NH_3)_3\}_2]$ oder $[N_2O_2\{Co(NH_3)_5\}_2]X_4$,

die (formal) dadurch zustande kommen, daß zwei einwertige Gruppen aus zwei einkernigen Komplexen durch einen zweiwertigen Rest ersetzt sind; sie unterscheiden sich auch in ihren Eigenschaften nicht von den entsprechenden einkernigen Komplexen und sind deshalb bei diesen behandelt worden.

In der weit umfangreicheren Klasse der eigentlichen mehrkernigen Kobaltammine liegen die Verhältnisse nun etwas anders. Als Brücken zwischen zwei Kobaltatomen (die niemals unmittelbar verbunden sind!) treten hier Atomgruppen auf, die einerseits ihre normale Hauptvalenz, andererseits eine Nebenvalenz (im Sinne Werners) betätigen. Solche Gruppen sind die Hydroxo- oder Ol-gruppe OH, die Peroxogruppe O_2, die Amino- und Iminogruppe, NH_2 und NH, die Nitrogruppe NO_2, die Acetatogruppe $CO_2 \cdot CH_3$ usw. Gelegentlich treten auch SO_4- und C_2O_4-gruppen auf, die allerdings zwei Hauptvalenzen betätigen, aber immer nur in Verbindung mit einem oder zwei der vorgenannten Reste am Aufbau der mehrkernigen Ammine teilnehmen.

Zur ***Darstellung*** mehrkerniger Ammine geht man entweder von Kobaltosalzen oder von einkernigen Kobaltiamminen aus.

Es sind besonders die einkernigen aus Aquo- oder Acidosalzen durch Basen entstehenden Hydroxoverbindungen, die zur Bildung von Ol-brücken Neigung zeigen; vgl. Verbindung 14. Weit häufiger aber gelangt man unmittelbar von den Kobaltosalzen zu mehrkernigen Amminen, indem man deren ammoniakalische (aminhaltige) Lösung (bei Raumtemp.) durch Luft oxydiert. Dies Verfahren, das ja auch bei den einkernigen Amminen viel benutzt wird*), scheint primär vorwiegend mehrkernige Ammine zu geben. Unter ihnen spielen die Verbindungen mit Peroxo-Brücke eine wichtige Rolle; da die fragliche Reaktion zu den Autoxydationsvorgängen gehört, so kann man vielleicht die Peroxokomplexe als „Primäroxyde“ deuten (vgl. Band IV, 1, 1 S. 56 und IV, 3, 2 S. B 8 u. B 675). Leider fehlen auf diesem Gebiet noch alle systematischen Versuche. Bei der Luftoxydation werden auch die beiden klassischen Stoffe gebildet, die das Ausgangsmaterial vieler mehrkerniger Verbindungen bilden: Fremy-Vortmanns Fuscosulfat (S. 816) und Melanochlorid (S. 811). Beide sind nicht einheitlich, und ihre Bestandteile konnten erst in mühsamer Arbeit von Werner und Mitarbeitern[99]) ermittelt werden; näheres hierüber S. 811 u. 816 sowie Verbindungen 10, 26, 24, 28, 52.

*) Die Bildung einkerniger Ammine bei der Luftoxydation dürfte meist erst bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgen.

Literatur S. 831.

Die ***Konstitutionsbestimmung*** der mehrkernigen Kobaltiammine ist dadurch sehr erschwert, daß bei ihrer Darstellung vielfach Stoffgemische auftreten, und daß auch in den Lösungen Aufspaltung von Brücken und Austausch gegen andere Radikale keine Seltenheit sind. Infolgedessen war vielfach schon die Ermittelung der empirischen Formel — die Grundlage jeder Konstitutionsbestimmung — nicht einfach. Wenn die Formel feststeht, so ist in erster Linie die Zahl der ionisierbaren Säurereste von Bedeutung. Dann ist die Wertigkeit der Kobaltatome im Komplex zu bestimmen, was mehrfach durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (O_2- und N_2-entwicklung vgl. Nr. 28) möglich war. — Ein wichtiger Schritt für die Konstitutionsbestimmung ist ferner die Spaltung des mehrkernigen Komplexes (meist durch Säuren), da sich aus den Spaltstücken (einkernigen Amminen) besonders wenn sie quantitativ bestimmbar sind, die Verteilung der NH_3-reste auf die einzelnen Co-atome, auch bisweilen deren Wertigkeit erkennen läßt. Endlich ist für die Konstitution noch von Bedeutung: die Umwandelbarkeit der verschiedenen Komplexe ineinander, die Schlüsse auf das Bestehen bestimmter Brückenbindungen gestattet.

Isomerie. Polymerie besteht zwischen $[(OH)_3(Co(NH_3)_3)_2]X_3$ (Nr. 47) und $[Co((OH)_2Co(NH_3)_4)_3]X_6$ (Nr. 61) sowie zwischen $[(H_2O)(OH)Co(NH_3)_4]X_2$ und $[(OH)_2(Co(NH_3)_4)_2]X_4 \cdot 2\,H_2O$ (Nr. 14); auch Valenzisomerie ist gefunden worden (Verbindung Nr. 29 und Nr. 39) sowie Stellungsisomerie (Verbindungen Nr. 30,31 und Nr. 32,33).

In einigen Fällen konnten mehrkernige Kobaltiammine in optische Antipoden zerlegt werden. Da diese Spaltung nur bei cis-Stellung von zwei Brücken am Co-Atom möglich erscheint, so ergeben sich aus der Spaltbarkeit wichtige Folgerungen für die *Konfiguration* dieser Stoffe (Näheres vgl. Nr. 29 und Nr. 43).

Zusammensetzung; Systematik. Bei der folgenden Darstellung sind die einzelnen Verbindungsgruppen mit Nummern versehen, um die Verweisungen zu erleichtern. Um eine Brückenbindung zu kennzeichnen, wird der betreffenden Gruppe ein μ vorgesetzt.

Eine besondere Eigenart der mehrkernigen Kobaltammine liegt darin, daß nicht ganz selten auch Co^{IV} an ihrem Aufbau teilzunehmen scheint. Diese sonst beim Kobalt kaum bekannte Wertigkeitsstufe wird z. T. durch die Gesamtformel, z. T. durch die Wertigkeitsbestimmungen gefordert. Ob ihre Annahme vielleicht durch Änderung der Formeln zu umgehen wäre, läßt sich noch nicht ohne weiteres sagen.

Der Begriff der mehrkernigen Ammine ist erst von Werner (Zusammenfassung[99])) herausgearbeitet worden; vor ihm hatten zwar schon mehrere Forscher (Fremy[343]), Vortmann[4, 11, 438, 399]), Jörgensen[14]), Maquenne[398]), Gibbs[8])) solche Verbindungen in Händen, ohne aber deren verwickelte Natur zu erkennen.

Werner hat nun festgestellt, daß die Verbindung von zwei Kobaltatomen durch eine, zwei oder drei Brücken möglich ist; er konnte ferner auch Komplexe mit 3 und 4 durch Brücken gebundenen Kobaltatomen auffinden; hieraus ergibt sich die Systematik nach der Zahl der Co-Atome und der verbindenden Brücken.

Sieht man von der valenztheoretischen Deutung der Unterschiede jener beiden Klassen mehrkerniger Ammine ab, so liegt ihre Verschiedenheit und die Zweckmäßigkeit zur grundsätzlichen Abtrennung der zweiten Klasse von den einkernigen Amminen darin, daß bei Klasse 1 Ersatz des Bindegliedes durch zwei einwertige Acidogruppen Verbindungen ähnlicher Natur entstehen, bei Ersatz der Brücke in derselben Weise aber ganz andersartige Verbindungen gebildet werden.

Literatur S. 831.

Zweikernige Kobaltiammine mit einer Brückenbindung.

Peroxo-brücke.

1. Dekammin-μ-peroxo-dikobalt(3)-salze, $[(NH_3)_5Co^{III}\cdot O_2\cdot Co^{III}(NH_3)_5]X_4$.

Die früher Oxykobaltiake genannten Salze sind die primären Oxydationsprodukte, wenn ammoniakalische Kobalt(2)-salzlösungen der Luftoxydation unterworfen werden[8, 343, 399]. Die Konstitution des Komplexes ist von Werner und Mylius[400] auf Grund von Spaltungs- und Reduktionsversuchen gegeben worden.

Die Salze sind braunschwarz und sehr unbeständig; von Wasser und schneller noch von verd. Säuren und Basen werden sie unter Sauerstoffentwicklung zersetzt[343, 399].

Chlorid $[(NH_3)_5Co\cdot O_2\cdot Co(NH_3)_5]Cl_4\cdot H_2O$, grünlichbraun[343, 399].

Jodid (1 H_2O), grüne Nadeln; verhältnismäßig beständig[399].

Rhodanid (0 H_2O), aus alkoholisch-ammoniakalischer $[Co(NH_3)_4](CNS)_2$-lösung durch Luftoxydation; gelbgrüne Nadeln[62].

Sulfat $[(NH_3)_5Co\cdot O_2\cdot Co(NH_3)_5](SO_4)_2\cdot 3\ H_2O$[343] oder 4 H_2O[399]; geht durch H_2SO_4 in

Saures Sulfat $[(NH_3)_5Co\cdot O_2\cdot Co(NH_3)_5](HSO_4)_4\cdot H_2O$ (zinnoberrot) über[399].

Selenat (3 H_2O), Säulen, unbeständiger als Sulfat; auch saure Selenate sind bekannt[203].

Nitrat (2 H_2O), dunkelbraun-schwarz[8, 343, 399, 400]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}092\cdot 10^{-6}$[112].

2. Dekammin-μ-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$[(NH_3)_5Co^{III}\cdot O_2\cdot Co^{IV}(NH_3)_5]X_5.$$

Diese Stoffe sind zuerst von Maquenne[398] beschrieben, aber unrichtig formuliert worden. Vortmann[399] gab die richtige Zusammensetzung an und nannte sie Anhydrooxykobaltiake. Sie werden nach ihm erhalten, wenn Oxykobaltiake (Verb. 1) mit verd. Säuren behandelt werden; das Nitrat wird hergestellt durch anhaltende Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von $Co(NO_3)_2 + NH_4NO_3$ und nachfolgender Behandlung der ausgeschiedenen Krystalle mit verd. HNO_3[26, 400]. Die Konstitution ist von Werner[99, 400] auf Grund von Spaltungs- und Reduktionsversuchen angegeben, scheint aber noch nicht gesichert zu sein.

Die Salze sind grün oder grünschwarz; in fester Form beständig, werden sie in wäßriger Lösung ziemlich rasch unter O_2-abgabe zersetzt. Es werden dabei Aquo- oder Chloro-pentammin-kobalti-salze gebildet, bei Gegenwart von Ammoniak Hexammin-kobalti-salze[400].

Folgende Salze sind beschrieben worden: Chlorid (+ 1 H_2O), Sulfat (+ 8 H_2O), saure Sulfate, Selenat (+ 8 H_2O[203]), Bichromat, Chloroplateat, endlich einige Salze mit gemischten Anionen[399, 400].

3. Hydroxo-trichloro-hexammin-μ-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze.

$$[Cl\cdot HO\cdot(NH_3)_3Co^{IV}\cdot O_2\cdot Co^{III}(NH_3)_3Cl_2]X$$ [99].

Diese Verbindung ist wahrscheinlich im Melanochlorid enthalten, wenn dessen Ausgangslösung bei tiefer Temperatur hergestellt wird (vgl. S. 815 [Verb. 21] und 812, Anmk.).

Literatur S. 831.

Chlorid, (0 H_2O). Hydroxo-aquo-hexammin-μ-peroxo-ol-kobalt(3)-kobalt-(4)-nitrat (Verb. 21), wird in essigsaurer Lösung mit etwas Salzsäure versetzt. Dabei wird die OH-brücke von zwei, die Aquogruppe von einem Chloratom ersetzt. Das Chlorid bildet kleine grauschwarze Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind. In flüssigem Ammoniak ist es löslich unter Bildung von Hexammin-kobalt(3)-bromid und Bromo-pentammin-kobalt(3)-bromid; dies beweist das Fehlen einer NH_2-brücke, die durch NH_3 nicht gespalten wird[99]).

Nitrat (0 H_2O) ist aus Chlorid zu erhalten.

Amino-brücke.

4. Dekammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]X_5$.

Diese Verbindungsreihe, die den höchsten Stickstoffgehalt sämtlicher mehrkerniger Kobaltammine besitzt und in dieser Hinsicht den einkernigen Hexamminverbindungen entspricht, ist von Werner[397]) eingehend untersucht worden. Am besten stellt man das Nitrat der Reihe dar[99]), indem Nitrato-chloro-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 8) mit flüssigem Ammoniak behandelt wird:

$$[NO_3(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4Cl](NO_3)_3$$
$$\xrightarrow{NH_3} [(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl(NO_3)_4.$$

Auch das entsprechende Nitrato-aquo-salz kann benutzt werden[397]). Aus dem Rohprodukt erhält man die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung.

Die Salze sind blauviolett und in Wasser nicht sehr gut löslich. Bei längerem Digerieren auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure und Salzsäure werden Hexammin-kobalti-chlorid und Chloro-pentammin-kobalti-chlorid gebildet, wodurch die angenommene Konstitutionsformel bestätigt wird.

Chlorid, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]Cl_5 \cdot H_2O$, aus Rohnitrat und NH_4Cl. Rotviolette Nadeln. Löslichkeit in Wasser 1:90 bei Zimmertemperatur. Die Lösung reagiert neutral[397]).

Bromid, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]Br_5 \cdot H_2O$. Rotviolette Nadeln. Löslichkeit 1:200[397]).

Sulfat, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]_2(SO_4)_5 \cdot 3\ H_2O$. Rote, sehr schwer lösliche Nadeln.

Dithionat, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]_2(S_2O_6)_5 \cdot 6\ H_2O$. Rosarotes, sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Selenat, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5]_2(SeO_4)_5$. Rote Nädelchen[203]).

Nitrat, $[(NH_3)_5Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_5](NO_3)_5$, aus dem Rohnitrat und HNO_3. Dunkelblaurote, lange Nadeln. Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1:200.

5. Chloro-aquo-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze,

$[Cl(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4H_2O]X_4$[99]).

Das Chlorid wird erhalten, wenn das bei Aufarbeitung von Vortmanns Sulfat (s. S. 816, Anm.) entstehende Oktammin-μ-amino-sulfato-dikobalt-nitrat (Nr. 34) längere Zeit in der Kälte mit HCl digeriert wird, wobei die Sulfatogruppe abgespalten wird. In Lösung werden die Salze langsam unter Abspaltung von HCl in Oktammin-μ-amino-ol-dikobalti-salze (Nr. 24, S. 816) verändert.

Längeres Erhitzen mit konz. HCl spaltet vollständig in Pentammin- und Tetrammin-kobalti-salze.

Literatur S. 831.

Chlorid $[Cl(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4H_2O]Cl_4 \cdot 4\,H_2O$, Darst. s. oben; braunviolette sehr lösl. Nadeln. Lösung reagiert sauer[99]); Absorptionsmaxima liegen bei 476 und 286 mμ (Shibata[364])).

Sulfat (1 H_2O), blaßrötlich, sehr wenig lösl.[99]).

Dithionat (0 H_2O), grauviolett, fast unlösl.[99]).

Selenat (0 H_2O), violett[203]).

6. Bromo-aquo-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze, $[Br(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4H_2O]X_4$[99]).

Das Bromid wird nach folgender umkehrbarer Reaktion dargestellt:

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} \cdot OH \cdot \\ \cdot NH_2 \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_4\right]Br_4 + HBr \rightleftarrows \left[\begin{matrix} Br \\ (NH_3)_4 \end{matrix} Co \cdot NH_2 \cdot Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right] Br_4,$$

und wandelt sich dementsprechend bei Abwesenheit von Bromwasserstoffsäure langsam wieder in das Ausgangsprodukt um. Dargestellt sind Bromid (lösl.) und Sulfat (unlösl.), braune bis schwarzbraune Salze; die Bromidlösung ist rotbraun und reagiert sauer[99]).

7. Nitrato-aquo-oktammin-μ-amino-dikobalti-salze, $[NO_3(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4H_2O]X_4$[397]).

Nitrat $[NO_3(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4H_2O](NO_3)_4$ wird aus $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](NO_3)_4$ und HNO_3 — ähnlich wie die Salze von Nr. 6 — gewonnen; violettes Pulver[397]).

8. Nitrato-chloro-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze, $[NO_3(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4Cl]X_3$[99]).

Wird aus dem entsprechenden Chloro-aquo-salz (Nr. 5) mit konz. HNO_3 erhalten, wobei H_2O gegen NO_3 ausgetauscht wird. Das Nitrat bildet braunviolette leicht lösl. Nadeln[99]).

9. Isorhodanato-chloro-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze, $[SCN(NH_3)_4Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_4Cl]X_3$[99]).

Das Rhodanid wird dem vorherstehenden Salz vollkommen analog dargestellt, nur wird KCNS statt HNO_3 verwendet. Braunrote, lösliche Krystalle[99]).

10. Trichloro-aquo-hexammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze (Melanochlorid)*), $[Cl_2 \cdot (NH_3)_3Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_3H_2O \cdot Cl]X_2$[99]).

Das Chlorid wird beim Versetzen einer erwärmten Lösung von Diaquohexammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 26) mit konz. HCl erhalten.

*) Melanochlorid. Als Melanochlorid bezeichnete Vortmann[4]) eine schwarze Verbindung, die Rose[311]) zuerst aus oxydierten ammoniakalischen Kobaltsalzlösungen durch HCl erhalten hatte und die bald darauf auch Gibbs[8]) untersuchte. Vortmann formulierte das Melanochlorid $Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot Cl_4$ und stellte später[11]) einige weitere Salze des Radikals $[Co_2(NH_3)_6 \cdot NH_2Cl \cdot Cl_2]X_2$ dar. Werner, Steinitzer[408]) beschrieben ein verbessertes Verfahren zur Darstellung und Aufarbeitung von Melanochlorid und wiesen darauf hin, daß „Melanochlorid" ein Gemisch sei, aus dem sie die „Imido-hexammin-dikobalt-salze" (Verb. 26) isolierten.

Für die Darstellung des Melanochlorids gab Werner[99]) später das folgende vereinfachte Darstellungsverfahren an: Eine Lösung von 650 g $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 400 cm^3 heißem Wasser wird mit 2 l Ammoniaklösung (25%) versetzt, zum Sieden erhitzt, sofort filtriert und dann 48 Std. an der Luft stehen gelassen, wobei sie braunrot wird. Nach Entfernung

Literatur S. 831.

Dabei wird ein H_2O durch Cl ersetzt; die OH-Brücke wird aufgespalten und an ihre Stelle treten zwei Chloratome. Das Chlorid ist ein violettschwarzes Salz, das bei 60—65° das zweite Wassermolekül gegen ein Chloratom austauscht und in Verbindung 11 übergeht. In Wasser ist es mit brauner Farbe, die bald ins Rot verändert wird, sehr schwer löslich[99]. Reaktionen s.[404].

11. Tetrachloro-hexammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze,

$$[Cl_2 \cdot (NH_3)_3Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_3 \cdot Cl_2]X.$$

Das Chlorid wird beim Erwärmen der Verbindung 10 erhalten[99].

12. Tetrabromo-hexammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze,

$$[Br_2(NH_3)_3Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_3Br_2]X$$ [99].

Das Bromid, ($2\,H_2O$) wird durch Erwärmen der wäßrigen Lösung von Hexammin-μ-amino-diol-dikobalt(3)-bromid (Verb. 51) mit konz. HBr dargestellt.

Braungrünes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Das Nitrat, ($2\,H_2O$) ist ebenfalls ein braungrünes Pulver[99].

13. Nitrato-trichloro-hexammin-μ-amino-dikobalt(3)-salze,

$$[NO_3 \cdot Cl(NH_3)_3Co \cdot NH_2 \cdot Co(NH_3)_3Cl_2]X$$ [99].

Das Nitrat wird beim Verreiben von Trichloro-aquo-hexammin-μ-amino-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 10) mit konz. HNO_3 gebildet. Violettschwarze Krystalle, in Wasser viel löslicher als das Ausgangsmaterial[99].

---

einer abgeschiedenen roten Salzkruste wird die Lösung mit 3 l roher HCl gemischt; es entsteht eine braunrote Fällung, die abfiltriert und mit kaltem Wasser solange gelaugt wird, bis ein reingrauer Rückstand (rohes Melanochlorid) verbleibt.

Zur Aufarbeitung wird das rohe Melanochlorid mit salpetersaurer $AgNO_3$-lösung umgesetzt, wobei sich Nitrate von mehrkernigen Kobaltiamminen bilden, die z. T. in der tiefbraunen Lösung, z. T. im AgCl-niederschlag enthalten sind.

In der tiefbraunen Lösung ist vorwiegend $[(NH_3)_3Co(NH_2)(OH)(O_2)Co(NH_3)_3](NO_3)_3$ (Verb. 52) enthalten, das bisweilen in dunkelgrünen Blättern auskristallisiert und das durch HCl unter Aufspaltung einer Ol-brücke in dunkelgraues $[(Cl(NH_3)_3Co)(NH_2)(O_2)(Co(NH_3)_3Cl)]Cl_2$ (Verb. 30, S. 819) übergeht. Dies Chlorid ist also Bestandteil des ursprünglichen Melanochlorides. Das grüne Nitrat dient als Ausgangsmaterial für verschiedene mehrkernige Kobaltiammine[99].

Die roten wäßerigen Auszüge des AgCl-niederschlages liefern durch Alkoholfällung ein rotes Nitrat $[(H_2O)(NH_3)_3Co(NH_2)(OH)Co(NH_3)_3H_2O](NO_3)_4$ (Verb. 26), das auch aus dem vorher erwähnten grünen μ-Amino-peroxo-ol-komplex durch Reduktion (SO_2) entsteht. Das rote μ-Amino-ol-nitrat gibt mit konz. HCl — wiederum unter Aufspaltung einer Ol-brücke — die „reinen" violettschwarzen Melanochloride

$$\left[{}^{Cl_2}_{(NH_3)_3}Co \cdot NH_2 \cdot Co^{Cl_2}_{(NH_3)_3}\right]Cl \text{ (Verb. 11) und } \left[{}^{Cl_2}_{(NH_3)_3}Co \cdot NH_2 \cdot Co^{Cl \cdot H_2O}_{(NH_3)_3}\right]Cl_2 \text{ (Verb. 10)}$$

die als Hauptbestandteil des ursprünglichen Melanochlorides anzusehen sind[99].

Vollzieht sich die Oxydation der ammoniakalischen Kobaltsalzlösung unterhalb + 5°, so läßt sich aus dem zuerst mit HCl abgeschiedenen rohen Melanochlorid die Hydroxo-aquo-hexammin-μ-peroxo-ol-kobalt(3)-kobalt(4)-reihe (Verb. 21) gewinnen, aus der durch HCl wiederum ein schwarzes Chlorid

$$\left[\begin{matrix}Cl\\HO\\(NH_3)_3\end{matrix} Co \cdot O_2 \cdot Co {}^{Cl_2}_{(NH_3)_3}\right]Cl \text{ (Verb. 3)}$$

zu erhalten ist, das daher wahrscheinlich auch im Ausgangsmaterial vorhanden war[99].

Die Fällung von grauen oder schwarzen Chloriden bei Erhitzen mit HCl aus mehrkernigen Kobaltiamminen wird als „Melanoreaktion" bezeichnet[99].

Literatur S. 831.

Zweikernige Kobaltiammine mit zwei Brückenbindungen.

Diol-brücken.

14. Oktammin-diol-dikobalt (3)-salze, $\left[(NH_3)_4Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right]X_4$.

Diese Reihe ist von Werner[401]) untersucht worden. Die Darstellungsmethode bietet eines der seltenen Beispiele des Aufbaues eines mehrkernigen aus einem einkernigen Kobaltammin und besitzt auch insofern eine allgemeinere Bedeutung, als sie auch bei der Darstellung der entsprechenden Tetraäthylendiaminverbindung (Nr. 15) Verwendung findet. Wenn Hydroxo-aquo-tetrammin-kobalti-sulfat auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wird, erfolgt unter H_2O-austritt die Reaktion:

$$O_4S\left[(NH_3)_4Co\begin{smallmatrix}OH\\ OH_2\end{smallmatrix}\right]+\left[\begin{smallmatrix}HO\\ H_2O\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4\rightarrow\left[(NH_3)_4Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right](SO_4)_2+2H_2O$$

Diese Umwandlung wurde zuerst von Jörgensen[414]) gefunden, aber erst von Werner[401]) aufgeklärt; sie kann nach Dubsky[129]) auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt werden.

Beweisend für die Konstitution sind: Spaltung durch Säuren in 2 Molekeln Tetramminsalz; Ionisierbarkeit aller Säurereste; Fehlen typischer Hydroxosalzreaktionen[401]).

Chlorid $[(NH_3)_4Co:(OH)_2:Co(NH_3)_4]Cl_4\cdot 4H_2O$ wird aus Sulfat und NH_4Cl-lösung gewonnen[401]). Dunkelrubinrote Krystalle, deren *magnet. Suscept.* $\chi = -2{,}14\cdot 10^{-6}$ beträgt[152, 325]). In Wasser ist das Salz mit neutraler Reaktion löslich; das Leitvermögen[364]) und die Fällungskonzentration einem Arsensulfidsol gegenüber[323]) zeigen Werte, die einem 5-ionigen Elektrolyten entsprechen.

Bromid, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2]Br_4\cdot 4H_2O$. Dunkelrubinrotes, leichtlösliches Salz[401]); $\chi = -1{,}14\cdot 10^{-6}$ [152, 325]).

Rhodanid, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2](SCN)_4$. Violett-dunkelrubinrote Krystalle [401]); $\chi = -1{,}03\cdot 10^{-6}$ [152, 325]).

Sulfat, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2](SO_4)_2\cdot 2H_2O$. Darst. s. oben. Violettrot, sehr wenig löslich[401]).

Dithionat, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2](S_2O_6)_2\cdot 2H_2O$. Hellviolette, unlösliche Nadeln [129, 401]).

Selenat, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2](SeO_4)_2\cdot 2H_2O$. Violetter, schwerlöslicher Niederschlag[203]).

Nitrat, $[((NH_3)_4Co)_2(OH)_2](NO_3)_4$. Hellkarminrote Krystalle[401]).

Zahlreiche weitere Salze (Chlorat, Bromat, Jodid ($2H_2O$), Jodat, Chromat, Oxalat ($2H_2O$), Phosphat ($6H_2O$) u. a.) sind von Werner[99]) beschrieben.

15. Tetraäthylendiamin-diol-dikobalt(3)-salze, $\left[en_2Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co\,en_2\right]X_4$ [99]).

Das Dithionat wird unter Wasseraustritt gebildet, wenn Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobalt(3)-dithionat (S. 697) auf 100–110° erhitzt[99]) oder mit Essigsäureanhydrid gekocht wird[129, 189]):

$$S_2O_6\left[en_2Co\begin{smallmatrix}OH\\ OH_2\end{smallmatrix}\right]+\left[\begin{smallmatrix}HO\\ H_2O\end{smallmatrix}Co\,en_2\right]S_2O_6\rightarrow\left[en_2Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co\,en_2\right](S_2O_6)_2+2H_2O.$$

Vgl. die Darst. der analogen NH_3-verbindung Nr. 14.

Chlorid, $[(OH)_2(Co\,en_2)_2]Cl_4\cdot 4H_2O$. Rotviolette Nadeln, sehr leicht löslich[189]).

Literatur S. 831.

Bromid, $[(OH)_2(Coen_2)_2]Br_4 \cdot 4\,H_2O$[99]) oder $2\,H_2O$[189]). Rotviolette Nädelchen, in Wasser leicht löslich[99]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -1{,}85 \cdot 10^{-6}$ [152, 324, 325]). Konz. HBr führt in cis-Dibromo-diäthylendiamin-kobalt(3)-bromid über[99]).

Jodid, $[(OH)_2(Coen_2)_2]J_4$. Braunrote Krystalle[129, 189]).

Rhodanid, $[(OH)_2(Coen_2)_2](SCN)_4 \cdot 3\,H_2O$. Rotviolette Krystalle[99]).

Dithionat, $[(OH)_2(Coen_2)_2](S_2O_6)_2$. Darst. s. oben[99, 129]).

Nitrat, $[(OH)_2(Coen_2)_2](NO_3)_4$. Purpurfarbene Krystalle[99]). *Magnet. Suscept.* $\chi = -2{,}53 \cdot 10^{-6}$ [152, 324, 325]).

Oxalat ($5\,H_2O$), Chromat ($2\,H_2O$) und Bichromat ($2\,H_2O$) sind von Frank[189]) dargestellt worden.

16. Diaquo-hexammin-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_4.$$

Der Komplex wird bei der freiwilligen Hydratisierung von Dinitrato-hexammin-diol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 18) gebildet, die in wäßriger Lösung langsam stattfindet. Aus der Lösung fällt beim Zusatz von Natriumsulfat das Sulfat ($3\text{-}4\,H_2O$) der Reihe als blauviolettes, schwerlösliches Salz aus[407]).

17. Nitrato-aquo-hexammin-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_3.$$ [407]).

Die freiwillige Hydratisierung von Dinitrato-hexammin-diol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 18) in wäßriger Lösung scheint in zwei Stufen zu verlaufen, indem zuerst schnell der Nitrato-aquo-, dann langsam und wahrscheinlich unvollständig der Diaquo-komplex gebildet wird. Wird ein Gemisch von Natriumdithionat und Dinitratonitrat befeuchtet, von Lösung befreit und mit H_2O ausgelaugt, so hinterbleibt Nitrato-aquo-dithionat,

$$[NO_3(NH_3)_3Co(OH)_2Co(NH_3)_3H_2O]_2(S_2O_6)_3 \cdot 7\,H_2O$$

in hellvioletten Schüppchen.

18. Dinitrato-hexammin-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_2$$ [99, 407]).

Nitrat, ($3\,H_2O$), wird aus Hexammin-triol-dikobalt(3)-sulfat (Verb. 47) beim Behandeln mit Salpetersäure bei guter Kühlung gewonnen. Hellviolette Schüppchen, die von Wasser hydratisiert werden (siehe Verb. 16 und 17).

19. Tetraoxalato-diol-dikobaltiate,

$$\left[(C_2O_4)_2Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Co(C_2O_4)_2\right]M^I_4$$ [261, 409]).

Diese Verbindungen sind bereits ausführlich S. 496 und 506 besprochen.

20. Tetramalonato-diol-dikobaltiate,

$$[(C_3H_2O_4)_2Co\begin{matrix}\cdot OH\cdot\\\cdot OH\cdot\end{matrix}Co(C_3H_2O_4)_2]M^I_4$$ [261]).

Bereits besprochen S. 507.

Peroxo-ol-brücken.

21. Hydroxo-aquo-hexammin-μ-peroxo-ol-kobalt (3)-kobalt (4)-salze,

$$\left[\begin{matrix}HO \\ (NH_3)_3\end{matrix} Co^{III} \begin{matrix}\cdot OH \cdot \\ \cdot O_2 \cdot\end{matrix} Co^{IV} \begin{matrix}H_2O \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] X_3$$ [99].

Dieser Komplex entsteht bei der Darstellung von Melanochlorid (S. 811), wenn die Oxydation unter $+5^0$ erfolgt. Aus dem Rohchlorid, das noch verschiedene andere Bestandteile enthält, bekommt man zuerst ein braunschwarzes Nitrat und aus diesem werden auf sehr umständlichem und in Kürze nicht wiederzugebendem Wege Sulfat und Ammoniumdoppelsulfat dieser Reihe gewonnen.

Die Wertigkeit der Co-atome und die -O_2-brücke sind durch die N_2- und O_2-entwicklung beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ermittelt; der übrige Teil des Konstitutionsbeweises ist recht verwickelt.

Die Lösungen der Salze reagieren alkalisch.

Chlorid, $[(OH)(NH_3)_3Co(OH)(O_2)Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl_3$. Braune, sehr leichtlösliche Nadeln.

Bromid, ($1 H_2O$). Grünlichbraune, sehr leichtlösliche Nadeln.

Sulfat, ($0 H_2O$). Schwarzbraune Krystallblätter, wenig löslich in Wasser.

Sulfat-Ammoniumsulfat,

$$[(OH)(NH_3)_3Co(OH)(O_2)Co(H_2O)(NH_3)_3](SO_4)_2NH_4 \cdot H_2O.$$

Schwarze, leichtlösliche Krystalle.

Nitrat, ($0 H_2O$). Schwarzbraune, leichtlösliche Krystalle.

Imino-peroxo-brücken.

22. Tetraäthylendiamin-μ-imino-peroxo-dikobalt(3)-salze,

$$\left[en_2Co \begin{matrix}\cdot NH \cdot \\ \cdot O_2 \cdot\end{matrix} Co\,en_2\right] X_3$$ [99].

Das racemische Jodid, $[(O_2)(NH)(Co\,en_2)_2]J_3 \cdot 5 H_2O$, wird aus dem Jodid der Reihe 29 bei der Einwirkung von Ammoniak und Natriumjodid gebildet. Freies Jod wird mit Natriumthiosulfat entfernt. Kleine, braune, leichtlösliche Nadeln[99].

Das Nitrat, (braune Nadeln) das durch Umsetzen mit Silbernitrat erhalten wird, gibt mit Silbernitrat eine Additionsverbindung

$$3[(O_2)(NH)(Co\,en_2)_2](NO_3)_3 \cdot 5\,AgNO_3$$

in dunkelbraunen Krystallen. Auch mit Kupfernitrat und Quecksilberchlorid werden Doppelsalze gebildet.

Aktives Jodid, $[(O_2)(NH)(Co\,en_2)_2]J_3 \cdot 4 H_2O$, Darst. aus akt. Jodid der Reihe 29; dunkelbraune Nadeln. $[\alpha] = \pm 160^0$ [406].

Imino-sulfato-brücken.

23. Oktammin-μ-imino-sulfato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix}\cdot NH \cdot \\ \cdot SO_4 \cdot\end{matrix} Co(NH_3)_4\right] X_2$$ [405].

Das Chlorid der Reihe 34 geht beim Erwärmen unter Verlust von einer Molekel HCl in das Chlorid $[(NH)(SO_4)(Co(NH_3)_4)_2]Cl_2 \cdot 2 H_2O$, ein violettes leichtlösl. Salz, über. Das Nitrat ($2 H_2O$), aus dem Nitrat der Reihe 34 durch konz. NH_3 erhalten, ist violett, und gibt eine neutrale violette Lösung.

Literatur S. 831.

Amino-ol-brücken.

24. Oktammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_4\right]X_4.$$

Zuerst[404]) als Imidooktammindikobaltsalze beschrieben. Das Sulfat ist der „rote" Hauptteil von „Vortmanns Sulfat"*), das über

$[(SO_4)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](NO_3)_3$ (Nr. 34) in $[Cl(H_2O)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]Cl_4$ übergeführt wird [99, 402, 404]).

Das Chlorid dieser Reihe wird spontan gebildet, wenn eine konzentrierte Lösung von Chloro-aquo-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 5) einige Zeit stehen bleibt; es tritt unter Bildung von HCl eine zweite Brückenbindung zwischen den Teilkomplexen ein[402]):

$$\left[\begin{matrix} Cl \qquad\qquad\qquad H\ OH \\ (NH_3)_4Co - NH_2 - Co(NH_3)_4 \end{matrix}\right]Cl_4 \rightarrow \left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} \cdot OH \cdot \\ \cdot NH_2 \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_4\right]Cl_4.$$

Die Reaktion ist umkehrbar; mit konz. H_2SO_4 + konz. HCl wird $[(OH)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]Cl_4$ in $(Cl\cdot Co(NH_3)_5)Cl_2$ und $(Cl_2Co(NH_3)_4)Cl$ gespalten. Das Bestehen der -NH_2-brücke ist nachgewiesen.

Chlorid, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]Cl_4\cdot 4H_2O$. Braunrote Krystalle, die in 36 g schwach essigsaurem Wasser pro Gramm Salz bei Zimmertemperatur löslich sind[402]). Die Lichtabsorption der Lösung zeigt Maxima bei 488 und 294 mμ[364]).

Die molare Leitfähigkeit[364]) und die Flockungswerte für Arsensulfidsol[323]) bestätigen die Valenzzahl 4 des Kations. *Magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}39\cdot 10^{-6}$ [209]).

Bromid, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]Br_4\cdot 4H_2O$, aus Sulfat + HBr. Granatrote Krystalle. Löslichkeit 1:75 bei Zimmertemperatur[402, 404]).

Rhodanid, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](SCN)_4$. Rote Krystalle, Löslichkeit 1:45 bei Zimmertemp.[402]).

Sulfat, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](SO_4)_2\cdot 2H_2O$. Granatrote Prismen, nach Trocknen braunrote Schuppen, in Wasser sehr schwer löslich[402, 404]).

Dithionat, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](S_2O_6)_2\cdot 2H_2O$. Dunkel-himbeerrote Blätter, in Wasser sehr schwerlöslich[402]).

Selenat, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](SeO_4)_2$. Rote, schwerlösl. Krystalle[203]).

Nitrat, $[(OH)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](NO_3)_4$. Dunkelrote Nadeln. Löslichkeit bei Zimmertemp.: 1 g/120 g H_2O[402, 404]).

25. Tetraäthylendiamin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[en_2\,Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co\,en_2\right]X_4\ ^{99)}.$$

Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-nitrat (Verb. 29), in Wasser aufgeschlämmt, wird mit Natriumjodid versetzt, wobei Reduktion und

*) Als Fuscosalze (fuscus = dunkelbraun, schwärzlich) hat Fremy[343]) unkrystallisierbare Verbindungen beschrieben, die er aus oxydierten ammoniakalischen Kobaltsalz – oder aus Oxykobaltiaklösungen durch Fällung mit Alkohol erhielt; für das Sulfat ist die Formel $Co_2O_3\cdot 8\,NH_3\cdot 2\,SO_3\cdot 8\,H_2O$ angegeben. Ein Sulfat ähnlicher Zusammensetzung — $Co_2(NH_3)_8(OH)_2(SO_4)_2\cdot 3\,H_2O$ — aber ganz unlöslich, schied sich in rotbraunen Prismen ab, als Vortmann[399, 438]) bei Darstellung der Oxykobaltiake (S. 809) deren Filtrat mit H_2SO_4 neutralisierte; auch ein entsprechendes Chlorid und dessen Doppelsalze konnten gewonnen werden. Das Vortmannsche Sulfat (das auch von Jörgensen[14]) erwähnt wird) ist von Werner und Mitarbeitern[402, 403, 404]) sehr eingehend untersucht worden, wobei festgestellt wurde, daß es nicht einheitlich ist, sondern in der Hauptsache aus dem roten $[(OH)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](SO_4)_2$ (Nr. 24) und dem grünen $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](SO_4)_2$ (Nr. 28) besteht.

Literatur S. 831.

Bildung eines Perjodides der Reihe eintritt. Zusatz von Natriumthiosulfat entfernt das freie Jod und führt in Jodid, ein hellrotes Krystallpulver, über. Auch das Bromid ($4 H_2O$), dunkelrote kleine Krystalle, ist dargestellt worden[99].

Von aktiven Salzen ist nur das d-Jodid (blaurote Blättchen) bekannt; $[\alpha] = +110^0$, $[M] = +990^0$; es wird aus dem aktiven Nitrat der Verb. 29 ebenso wie Racemat dargestellt[406].

26. Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix} Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right] X_4$$ [99, 408].

Zuerst[408] als Imido-hexammin-dikobaltnitrat beschrieben.

Das Nitrat der Reihe wird bei Verarbeitung von Melanochlorid zu Verbindung 52[408] oder durch Umkrystallisieren von Hexammin-μ-amino-diol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 51) aus salpetersäurehaltigem Wasser dargestellt. Diese Reaktion ist umkehrbar[99]:

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{matrix} \diagup NH_2 \diagdown \\ - OH - \\ \diagdown OH \diagup \end{matrix} Co(NH_3)_3\right](NO_3)_3 + HNO_3 + H_2O$$

$$\rightleftarrows \left[\begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix} Co \begin{matrix} \diagup NH_2 \diagdown \\ \diagdown OH \diagup \end{matrix} Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right](NO_3)_4;$$

das Salz dient deshalb als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Verbindungen mit drei Brückenbindungen. Die Wassermolekelen sind auch gegen Nitratogruppen leicht auszutauschen. Das Nitrat ($2 H_2O$) kristallisiert in hellroten Blättchen oder granatroten quadratischen Prismen[99].

27. Nitrato-aquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix} NO_3 \\ (NH_3)_3 \end{matrix} Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right] X_3$$ [99].

Zuerst[405] als Nitrato-imido-hexamminsalze beschrieben.

Der Komplex wird erhalten bei Zusatz von viel konz. HNO_3 zu einer Lösung von Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salz (Verb. 26); es wird also die eine Wassermolekel von einer NO_3-gruppe verdrängt.

Chlorid, ($1 H_2O$). Chamoisfarbene, leichtlösliche Nadeln[99, 405].

Bromid, ($1 H_2O$). Fleischfarbene Nädelchen[99].

Nitrat, ($2 H_2O$). Gelbbraune, leichtlösliche Nadeln, die mit flüssigem Ammoniak Oktammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 24) geben.

Amino-peroxo-brücken.

28. Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co^{III} \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot O_2 \cdot \end{matrix} Co^{IV}(NH_3)_4\right] X_4.$$

Das Sulfat dieser Reihe bildet den grünen Bestandteil des sogenannten Vortmannschen Sulfates (S. 816, Anmk.). Aus diesem erhält man durch konz. HCl(HBr, HNO_3) grünes $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]X_4$ in fester Form, während die übrigen Bestandteile in Lösung gehen (vgl. Nr. 24). Die Salze werden durch Krystallisation gereinigt; sie dienen zur Darstellung der übrigen Verbindungen [99, 403]. Zuerst[403] wurden sie als „Oxo-diimido-oktammin-dikobaltsalze" beschrieben.

Literatur S. 831.

Aufschluß über die Konstitution erhält man beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure; es wird zuerst Sauerstoff entwickelt, und zwar diejenige Menge, welche der Reduktion von Co^{IV} zu Co^{III} entspricht. Bei anhaltendem Erhitzen wird dann Stickstoff, der Reduktion von $2 Co^{III}$ zu $2 Co^{II}$ entsprechend, freigemacht*). Auch andere oxydative Wirkungen des Komplexes bestätigen die Annahme eines Kobalt(4)-atoms und einer Peroxyd-sauerstoffbrücke. Bei Reduktion mit HJ oder HCNS entstehen $[(OH)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]$-salze, vgl. Nr. 24, S. 816[99, 403]).

In wäßriger Lösung werden die Salze rasch verändert und nehmen dabei eine gelbbraune Farbe an; saure Lösungen sind haltbarer[403]).

Chlorid, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]Cl_4 \cdot 1 H_2O$. Grüne, in Wasser leichtlösliche Prismen. Die Fällungsreaktionen des Salzes mit einer Anzahl Anionen sind von Werner angegeben worden[99, 403]).

Bromid, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8]Br_4 \cdot H_2O$. Dunkelgrüne, leichtlösliche Mikroprismen[99, 403]).

Sulfat, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$. Grünlich graue, sehr schwerlösliche Mikroprismen[99, 403]).

Dithionat, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](S_2O_6)_2$. Grüne Blätter, in Wasser fast unlöslich[99]).

Selenat, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](SeO_4)_2$. Grüne, wenig lösliche Schuppen[203]).

Nitrat, $[(O_2)(NH_2)Co_2(NH_3)_8](NO_3)_4$. Dunkelgrüne, prismatische Krystalle, in Wasser leicht löslich[99]); vorher[403]) als Hydrat beschrieben.

29. Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$\left[en_2Co^{III} \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot O_2 \cdot \end{matrix} Co^{IV}en_2\right]X_4$$ [99, 406]).

Das Nitrat dieser Reihe wird aus dem der entsprechenden Oktammin-reihe (Verb. 28) durch Behandeln mit Äthylendiamin und Neutralisieren bei Raumtemp. dargestellt; vgl. die isomere Reihe Nr. 39. Da nach allen Erfahrungen die beiden Brückengruppen an beiden Co-atomen in Nachbar-(kanten-)stellung gebunden sind, ergeben sich für die 4 en-Mole 4 verschiedene Stellungen, die 4 aktiven und 2 racemischen Komplexen entsprechen. Bisher sind nur ein Racemat und seine Spaltprodukte erhalten worden. Die Spaltbarkeit beweist die cis-Bindung der Brückengruppen.

Racemische Salze [99, 406])

Chlorid, $[(NH_2)(O_2)(Coen_2)_2]Cl_4 \cdot 6 H_2O$, aus Bromid + AgCl. Dunkelgrüne, leichtlösliche Krystalle.

Bromid, $[(NH_2)(O_2)(Coen_2)_2]Br_4 \cdot 6 H_2O$, aus Nitrat + NH_4Br. Dunkelgrüne, fast schwarze kubische Krystalle, in Durchsicht gelbgrün.

Dithionat, $[(NH_2)(O_2)(Coen_2)_2](S_2O_6)_2 \cdot 4 H_2O$. Dunkelgrüne farnblattartige Krystalle, in Wasser ziemlich gut löslich.

Nitrat, $[(NH_2)(O_2)(Coen_2)_2](NO_3)_4 \cdot 2 H_2O$, Darst. s. oben. Olivengrüne Nadeln.

Chloroplateat, $[(NH_2)(O_2)(Coen_2)_2](PtCl_6)_2 \cdot H_2O$. Grünschillernde Blätter, in Wasser schwerlöslich.

---

*) Es konnte allgemein gezeigt werden, daß beim Erhitzen von Kobaltiamminen mit konz. H_2SO_4 die der Reduktion von Co_2O_3 zu 2 CoO entsprechende N_2-menge (durch Oxydation des NH_3) frei wird.

Literatur S. 831.

Aktive Salze[406]. Die Spaltung erfolgt mit Bromcamphersulfonsäure.

d-d-Bromcamphersulfonat, d-$[(NH_2)(O_2)(Co\,en_2)_2](d\text{-}C_{10}H_{14}BrSO_4)_4 \cdot 9H_2O$. Grasgrüne Blätter, $[\alpha] = +520^0$.

l-d-Bromcamphersulfonat, l-$[(NH_2)(O_2)(Co\,en_2)_2](d\text{-}C_{10}H_{14}BrSO_4)_4 \cdot 8H_2O$ olivgrüne Nadeln, $[\alpha] = -280^0$.

Bromide, $(5H_2O)$, grünschwarze Prismen, $[\alpha] = \pm 840^0$.

Dithionate, $(5H_2O)$, $[\alpha] = \pm 844^0$.

Nitrate, $(2H_2O)$, lichtoliv, leichtlöslich, $[\alpha] = \pm 920^0$.

Dichloro-hexammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

30. (Symmetrische Form) $\left[\begin{matrix}Cl \\ (NH_3)_3\end{matrix} Co \begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot \\ \cdot\ O_2\ \cdot\end{matrix} Co \begin{matrix}Cl \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] X_2$ [99].

Chlorid, $(0H_2O)$, wird aus Hexamin-μ-amino-peroxo-ol-kobalt(3)-kobalt(4)-chlorid (Verb. 52) durch Aufspaltung der Ol-bindung mittels konzentrierter Salzsäure erhalten. Schwarzes, kleinkrystallinisches Salz, in Wasser sehr schwerlöslich.

Nitrat, $(0H_2O)$, ist dem Chlorid, aus dem es hergestellt wird, zum Verwechseln ähnlich und in Wasser ebenfalls sehr schwerlöslich.

Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak wird Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salz (Verb. 28) gebildet; dies beweist die Gleichheit der 2 Brückenbindungen in beiden Reihen. Die symmetrische Verteilung der 2 Chloratome folgt aus der Bildungsreaktion des Chlorids. Vgl. die folgende Reihe.

31. (Unsymmetrische Form) $\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot \\ \cdot\ O_2\ \cdot\end{matrix} Co \begin{matrix}Cl_2 \\ (NH_3)_2\end{matrix}\right] X_2$ [99].

Chlorid, $(0H_2O)$, wird aus dem Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-nitrat (Verb. 28) erhalten durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat, Abkühlung und nachfolgenden Zusatz von HCl, wobei CO_2 entwickelt wird. Es stellt dunkelolivengrüne, mit brauner Farbe leichtlösliche Krystalle dar.

Beim Kochen der Verbindung mit verd. HCl wird Chloro-pentammin-kobalt-chlorid neben $CoCl_2$ gebildet; eines der Kobaltatome ist also mit 5 N-atomen verbunden. Flüssiges Ammoniak führt in Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salz (Verb. 28) über, wodurch auch für das unsymmetrische Chlorid die Amino-peroxo-bindung bewiesen wird; vgl. die symmetrische Form (Nr. 30).

Dibromo-hexammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-salze.

32. (Symmetrische Form) $\left[\begin{matrix}Br \\ (NH_3)_3\end{matrix} Co \begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot \\ \cdot\ O_2\ \cdot\end{matrix} Co \begin{matrix}Br \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] X_2$ [99].

33. (Unsymmetrische Form) $\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot \\ \cdot\ O_2\ \cdot\end{matrix} Co \begin{matrix}Br_2 \\ (NH_3)_2\end{matrix}\right] X_2$ [99].

Diese beiden Verbindungsreihen entsprechen in aller Hinsicht der symmetrischen und der unsymmetrischen Dichloro-reihe (Verb. 30 und 31).

Literatur S. 831.

Amino-sulfato-(selenato-,oxalato-)brücken.

34. Oktammin-μ-amino-sulfato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot\\ \cdot SO_4 \cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_3.$$

Zuerst[404]) als Hydrosulfato-imido-oktammindikobaltisalze beschrieben.

Beim Erwärmen von Oktammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salzen (Nr. 24) mit verdünnter Schwefelsäure wird die OH-Brücke durch eine SO_4-bindung ersetzt[99]).

Das Nitrat bildet sich daher bei der Verarbeitung von Vortmanns Sulfat (S. 816, Anmerkung) mit HNO_3 als Zwischenprodukt[404]). Die Lichtabsorption zeigt Maxima bei 470 und 290 mμ[364]).

Bromid $[(SO_4)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]Br_3 \cdot H_2O$, rotviolette Nadeln[99]).

Jodid ($0\,H_2O$), dunkelbraune Mikroprismen[404]).

Saures Sulfat $[(SO_4)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]SO_4 \cdot SO_4H(H_2O\,?)$; purpurviolette Blättchen, sehr wenig lösl.; scheint beim Erwärmen in hellviolettes normales Sulfat überzugehen [99, 404]).

Nitrat ($0\,H_2O$), violettrot, kleinkrystallin, wenig lösl.[99, 404]). Leitvermögen ist bestimmt[364]). Auch ein Chloridnitrat ist beschrieben[404]).

35. Tetraäthylendiamin-μ-amino-sulfato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[en_2\,Co\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot\\ \cdot SO_4 \cdot\end{matrix}Co\,en_2\right]X_3$$ [99, 406]).

Das racemische Nitrat, $[(SO_4)(NH_2)(Co\,en_2)_2](NO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$, wird aus dem Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-nitrat (Verb. 29) durch Reduktion mit konz. Schwefeldioxydlösung erhalten und bildet hellrote Nadeln. Spaltung in üblicher Weise gelingt nicht. Das aktive, rechtsdrehende Nitrat wird aus aktivem Ausgangsmaterial dargestellt und zeigt die Drehung $[\alpha] = +200^0$.

Auch das racemische, anhydrische Bromid ist in der Form hellroter Nadeln erhalten worden[99]).

36. Oktammin-μ-amino-selenato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4\,Co\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot\\ \cdot SeO_4 \cdot\end{matrix}Co\,(NH_3)_4\right]X_3$$ [263]).

Die Bildung dieses Komplexes ist ein Beispiel, wie man die OH-Brücke durch zweiwertige Säureanionen ersetzen kann. Man stellt das Selenat der Reihe dar, indem ein Oktammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-salz (Verb. 24) mit Selensäure behandelt wird. Dargestellt sind saures Sulfat, saures Selenat und Nitrat, violette Salze, die sauren in Wasser leichtlöslich, das Nitrat schwerlöslich[203]).

37. Oktammin-μ-amino-oxalato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4\,Co\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot\\ \cdot C_2O_4 \cdot\end{matrix}Co\,(NH_3)_4\right]X_3$$ [99]).

Bildet sich aus Oktammin-μ-amino-ol-dikobaltsalzen durch Oxalsäure, wie Nr. 34.

Literatur S. 831.

Diamino-brücken

38. Oktammin-μ-diamino-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4\,Co\,\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot\\ \cdot NH_2 \cdot\end{matrix}\,Co\,(NH_3)_4\right]X_4\ ^{99}).$$

Beim Trocknen von 1,2-$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$, das aus $[(OH)_2Co_2(NH_3)_8]Cl_4$ hergestellt war, über P_2O_5 entstand gelegentlich dieser Komplex, dessen Bromid $[(NH_2)_2Co_2(NH_3)_8]Br_4 \cdot 4\,H_2O$ ziegelrote Blättchen bildet. Das orangegelbe Dithionat ist fast unlöslich. Diese Reihe erscheint noch nicht gesichert.

Ammonium-peroxo-brücken.

39. Tetraäthylendiamin-μ-ammonium-peroxo-dikobalti-salze,

$$\left[en_2\,Co\,\begin{matrix}\cdot O_2 \cdot\\ \cdot \underset{\underset{HX}{\cdot}}{NH} \cdot\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_3\ ^{99}).$$

Diese mit der Verbindung 29 isomere rote Salzreihe erhält man, wenn man ebenso arbeitet wie bei jener, aber die Neutralisation nach starker Kühlung ausführt. Die Lösungen der roten Salze reagieren sauer; erwärmt man sie mit Säuren, so werden sie grün.

Die Konstitution ergibt sich daraus, daß die μ-Imino-peroxo-chloridlösung (Nr. 22) bei vorsichtigem Zusatz von HCl zuerst rot wird (Addition von HCl an NH), weiterhin sich grün färbt (Bindungswechsel unter Bildung von NH_2 und Ionisation von Cl).

Nitrat $(2\,H_2O)$, Darst. s. oben; hochrotes Krystallpulver[99]).

Bromid $(3\,H_2O)$ aus Nitrat und KBr; auf anderem Wege ist ein 1-Hydrat zu erhalten[99]). Aktives Bromid $(0\,H_2O)$ entsteht aus akt. $[(O_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]Br_4$ in NH_3-lösung durch HBr und Reinigung über Dithionat als hellrotes Krystallpulver mit spez. Drehung $[\alpha] = +208^0$ [406]).

Nitro-ol-brücken.

40. Dichloro-hexammin-μ-nitro-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\,Co\,\begin{matrix}\cdot NO_2 \cdot\\ \cdot OH \cdot\end{matrix}\,Co\,\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_2\ ^{99}).$$

Chlorid, $(0\,H_2O)$, wird durch Aufspaltung einer der OH-brücken im Hexammin-μ-nitro-diol-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 53) mit Hilfe von konz. HCl in der Wärme in dunkelvioletten, kleinkrystallinischen Blättchen gewonnen. In Wasser ist es schwer löslich; die violette Lösung wird beim Erwärmen orangerot und enthält dann wieder den Ausgangskomplex.

Nitrat, $(0\,H_2O)$, aus Chlorid + HNO_3 oder $NaNO_3$; dunkelviolette Blättchen. Löslichkeit etwa 1:750 bei Zimmertemp.

Sulfat, $(1\,H_2O)$. In Wasser sehr schwerlöslich.

Dithionat, $(0\,H_2O)$. Schwerlöslich.

41. Dibromo-hexammin-μ-nitro-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}Br\\(NH_3)_3\end{matrix}\,Co\,\begin{matrix}\cdot NO_2 \cdot\\ \cdot OH \cdot\end{matrix}\,Co\,\begin{matrix}Br\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_2\ ^{99}).$$

Dieser Komplex wird bei der Aufspaltung einer OH-Bindung im Hexammin-μ-nitro-diol-dikobalt(3)-komplex (Verb. 53) mittels Bromwasserstoffsäure gewonnen. Dargestellt sind Bromid, Dithionat und Nitrat, wasserfreie Salze von grauschwarzer Farbe. Die blauviolette Lösung wird beim Erwärmen orangerot und enthält dann den Ausgangskomplex[99]).

Literatur S. 831.

Amino-nitro-brücken.

42. Oktammin-μ-amino-nitro-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix}\cdot NH_2\cdot\\ \cdot NO_2\cdot\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_4$$ [99].

Zuerst[404] als Hydronitrito-imido-oktammin-dikobalt-salze beschrieben.

Das Nitrat mag aus irgendeiner der folgenden Verbindungen durch Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung dargestellt werden[99]:

a) Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-nitrat (Verb. 28),
b) Oktammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 24),
c) Chloro-aquo-oktammin-μ-amino-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 5).

Chlorid, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]Cl_4 \cdot H_2O$. Dunkelbraune, leichtlösliche Prismen[99, 404]; auch 4-Hydrat ist bekannt[99].

Bromid, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]Br_4 \cdot 3\,H_2O$. Braunrote rhomb. Prismen[99].

Jodid, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2]J_4 \cdot H_2O$. Dunkelrote Prismen. Beim Umkrystallisieren aus pyridinhaltiger Lösung wird ein Tetrahydrat erhalten[99].

Sulfat, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Orangefarbige Krystalle, lösl. in konz. H_2SO_4 [99, 404].

Selenat, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](SeO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Orangefarbene, schwerlösliche Nädelchen[203].

Nitrat, $[(NO_2)(NH_2)(Co(NH_3)_4)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$. Orangefarbige Nadeln; aus pyridinhaltiger Lösung krystallisiert das Nitrat mit 1 Py.[99, 404].

Für die Konstitution ist beweisend, daß die Salze wasserfrei erhalten werden können und neutral reagieren, so daß sie nicht als Acido-aquosalze betrachtet werden können; ferner sind sie auch gegen kochende konz. HCl beständig, was durch Brückenbindung der NO_2-gruppe erklärt werden kann.

43. Tetraäthylendiamin-μ-amino-nitro-dikobalt(3)-salze,

$$\left[en_2\,Co\begin{matrix}\cdot NH_2\cdot\\ \cdot NO_2\cdot\end{matrix}Co\,en_2\right]X_4$$ [419].

Diese Reihe wird aus der Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-reihe (Verb. 29) durch Ersatz der Peroxo- durch eine Nitrobrücke dargestellt. Man versetzt die Lösung mit Natriumnitrit, dann mit konz. HNO_3, wobei das Nitrat obiger Reihe gebildet wird.

Die Salze dieser Verbindungsreihe kommen in 4 Formen vor, zwei aktiven, einer racemischen, spaltbaren und einer inaktiven, nicht spaltbaren meso-Form; diese kommt dadurch zustande, daß die beiden asymmetrischen Kobaltatome strukturell gleich sind. — Das Absorptionsspektrum ist für alle Formen gleich; es zeigt ein Absorptionsmaximum bei 480 mμ [136].

Racemische Salze.

(Löslichkeit s. unten.)

Bromid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]Br_4 \cdot 5\,H_2O$, aus den akt. Bromiden. Dunkelrote, wasserlösliche Krystalle.

Jodid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]J_4$. Prismen.

Rhodanid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2](SCN)_4 \cdot 3\,H_2O$. Dunkelrote, prismatische Krystalle.

Literatur S. 831.

Aktive Salze.

(Löslichkeit s. unten.)

Wird ein racemisches Salz in d-Bromcamphersulfonat übergeführt, so werden bei der Krystallisation dieses Salzes 3 Fraktionen erhalten, die nach steigender Löslichkeit den d-Komplex, den meso-Komplex und den l-Komplex enthalten.

Bromide, ($5 H_2O$), rotorange Krystalle; $[\alpha] = \pm 163^0$.

Jodide, ($0 H_2O$), scharlachrot; $[\alpha] = \pm 137^0$.

Rhodanide, ($3 H_2O$), rotorange Säulen, monoklin; $[\alpha] = \pm 183^0$.

Bromcamphersulfonate,
d-$[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2](d\text{-}X)_4 \cdot 6 H_2O$, $[\alpha] = + 160^0$.
l-$[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2](d\text{-}X)_4 \cdot 8 H_2O$, $[\alpha] =$ 0.

Meso-Reihe.

Nicht nur bei der Spaltung der racemischen Salze, sondern auch beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen aktiver Salze werden die inaktiven Salze der meso-Reihe gebildet. Die Identität der in verschiedener Weise dargestellten Salze wird durch die Löslichkeit (s. unten) bewiesen.

Bromid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]Br_4 \cdot 6 H_2O$. Gelbrote Prismen.

Jodid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]J_4 \cdot H_2O$. Orangefarbene, in Wasser ziemlich schwerlösliche Krystalle.

Rhodanid, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2](SCN)_4 \cdot H_2O$. Orangefarbiges Krystallpulver.

d-Bromcamphersulfonat, $[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2](d\text{-}C_{10}H_{14}BrSO_4)_4 \cdot 7H_2O$. Hellorangefarbige Nadeln, $[\alpha] = + 72^0$. Die molare Rechtsdrehung ist ebenso groß wie die molare Drehung des aktiven Komplexkationes; das

l-$[(NO_2)(NH_2)(Co\,en_2)_2]$-d-bromcamphersulfonat

wird deshalb keine Drehung zeigen, wie auch tatsächlich gefunden wird (s. oben).

Übersicht der Löslichkeiten (g Subst./100 g Wasser).

	Löslichkeit	Temperatur
Bromid, racemisches	2,31	20⁰
,, meso-, bei der Aktivierung erhalten	1,95	18⁰
,, ,, aus d-Bromid durch Erhitzen	1,95	18⁰
,, ,, aus l-Bromid ,, ,,	1,83	18⁰
Jodid, racemisches	3,75	19⁰
,, meso-	2,44	19⁰
d-Bromcamphersulfonat, meso-, aus d-Salz	0,51	17⁰
,, ,, aus l-Salz	0,52	17⁰

44. Dichloro-hexammin-μ-amino-nitro-dikobaltisalze,

$$\left[{Cl \atop (NH_3)_3}Co{\cdot NO_2 \cdot \atop \cdot NH_2 \cdot}Co{Cl \atop (NH_3)_3}\right]X_2$$ [99]).

Beim Erwärmen von Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-nitrat mit $NaNO_2$ und wenig Wasser entsteht eine orange Lösung, aus der sich bei Zusatz von HCl ein Chlorid ($1 H_2O$) in rötlich braunen Blättchen ausscheidet, das durch HNO_3 in das Nitrat ($0 H_2O$) übergeht.

Literatur S. 831.

Acetato-ol-(amino-)brücken.

45. Acetato-aquo-hexammin-μ-acetato-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}CH_3CO_2 \\ (NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{matrix}\cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{OCO} \cdot \\ \cdot OH \cdot\end{matrix}Co\begin{matrix}H_2O \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]X_3$$ [99].

Bromid, ($0\,H_2O$). Eine gesättigte Lösung von Hexammin-triol-dikobalt(3)-bromid (Verb. 47), wird, mit Eisessig versetzt, zur Hälfte eingedampft. Rote, mit saurer Reaktion wasserlösliche Nadeln. Die Lösung ist unbeständig; es bildet sich Verb. 55.

46. Diaquo-hexammin-μ-amino-acetato-dikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}H_2O \\ (NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{matrix}\cdot NH_2 \cdot \\ \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{OCO} \cdot\end{matrix}Co\begin{matrix}H_2O \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right]X_4$$ [99].

Nitrat, ($0\,H_2O$). Hexammin-μ-amino-diol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 51) wird bei 70° mit Eisessig, dann nach Abkühlung mit konz. HNO_3 versetzt. Hellrote Krystallblätter, in Wasser leichtlöslich. Die Lösung hat, wie alle Lösungen von Aquo-salzen, saure Reaktion.

Bromid, ($0\,H_2O$). Kleine, rote Krystalle, in Wasser löslich.

Zweikernige Kobaltiammine mit drei Brückenbindungen.

Triol-brücken.

47. Hexammin-triol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co\begin{matrix}\cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [410].

Die Salze dieser Reihe werden durch Hydrolyse von verschiedenen Acido-aquo-triamminsalzen (z. B. Dichrochlorid, $[Cl \cdot BrCo(H_2O)(NH_3)_3]Br$ usw.) gebildet. Die Einführung von Hydroxogruppen kann durch Natronlauge[410]) oder vorteilhafter von schwächeren Basen wie Hexamethylentetramin[298]) befördert werden.

Für die Konstitution beweisend sind: die Ionisierbarkeit aller Säurereste, die neutrale Reaktion der Lösungen, wonach weder Aquo- noch Hydroxosalze vorliegen können und endlich die quantitative Umwandlung durch HCl in Triamminkobaltichloride.

Die Salze sind hell- bis dunkelrot und in Wasser ziemlich gut löslich, die angeführten Näherungswerte der Löslichkeit beziehen sich auf Wasser von Zimmertemp.

Das Röntgenabsorptionsspektrum besitzt eine Kante bei $\lambda = 4385{,}4$ XE, eine Bestätigung der chemisch festgestellten Tatsache, daß alle Chloratome ionogen gebunden sind[303]).

Chlorid $[(OH)_3(Co(NH_3)_3)_2]Cl_3 \cdot H_2O$, aus Sulfat und NH_4Cl[410]) oder aus Dichrochlorid + NaOH[410, 247]) s. auch oben. Rotbraune Nadeln[410, 298]) oder granatrote Prismen[247]); leicht lösl.[410]).

Literatur S. 831.

Bromid (0 H_2O), aus $[ClBrCo(H_2O)(NH_3)_3]Br$ + NaOH oder aus Chlorid + NaBr; kirschrote Nadeln, lösl. in 13 Tln. H_2O[410]).

Rhodanid (0 H_2O), hellrote Schuppen od. dunkelrote Nadeln, lösl. in 3 Tln. H_2O[410]).

Sulfat $[(OH)_3(Co(NH_3)_3)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, aus Chlorid + Na_2SO_4; rotes Krystallpulver; wenig lösl.[410]).

Thiosulfat, aus Chlorid + $Na_2S_2O_3$, wenig lösl.[298]).

Dithionat (1 H_2O), dunkelrote Nadeln und Prismen, sehr wenig lösl.[410]).

Selenat (6 H_2O), hellrot, wenig lösl.[203]).

Nitrat (2 H_2O), rote Krystallschuppen; Löslichkeit: 1:12[410]).

48. Hexabenzylamin-triol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3Co \begin{matrix} \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_3\right]X_3.$$

Das Chlorid wird den folgenden Verbindungen 49 und 50 analog dargestellt. Es soll dem Chloro-pentammin-kobalti-chlorid sehr ähnlich sein, ist aber in Wasser unlöslich und wird beim Erwärmen damit auf 70° zersetzt[260]).

Peroxo-diol-brücken.

49. Hexapropylamin-peroxo-diol-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$\left[(C_3H_7 \cdot NH_2)_3Co^{III} \begin{matrix} \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot O_2\ \cdot \end{matrix} Co^{IV}(H_2N \cdot C_3H_7)_3\right]X_3\ ^{260}).$$

Das Chlorid wird bei der Oxydation im Luftstrom einer trocknen, alkoholischen Lösung von $CoCl_2$ und Propylamin erhalten und bildet einen roten, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Der osmotische Koeffizient i ist gleich 3,12—3,22, die molare Leitfähigkeit bei 0° und unendlicher Verdünnung ist gleich 180 Ohm^{-1}[260]).

50. Hexaallylamin-peroxo-diol-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$\left[(C_3H_5 \cdot NH_2)_3Co^{III} \begin{matrix} \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot O_2\ \cdot \end{matrix} Co^{IV}(H_2N \cdot C_3H_5)_3\right]X_3.$$

Die von Pieroni, Pinotti[411]) dargestellte, von Pieroni[412]) weiter besprochene Verbindung $[Co(C_3H_5NH_2)_3(2\,O_2)]Cl_3 \cdot H_2O_2$ ist nach Bucknall, Wardlaw[240]) das Chlorid obiger Reihe. Man erhält es durch Oxydation einer ganz trocknen, alkoholischen Lösung von $CoCl_2$ und Allylamin. Das Salz bildet kleine, rote Krystalle. Der osmotische Koeffizient i ist gleich 3,11—3,60 bei wachsender Verdünnung; die molare Leitfähigkeit bei 0° und unendlicher Verdünnung ist gleich 210 Ohm^{-1}, weniger als einem 4-ionigen Salze entspricht.

Auch das Nitrat[260]) ist als rosafarbener Niederschlag erhalten worden.

Literatur S. 831.

Amino-diol-brücken.

51. Hexammin-μ-amino-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99].

Das Jodid der Reihe wird aus verd. Lösung von Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobalt(3)-nitrat (Verb. 26) beim Versetzen mit festem Kaliumjodid erhalten.

Chlorid (1 H_2O), Bromid (1 H_2O), Jodid (0 H_2O) und Nitrat (2 H_2O) sind dargestellt und bilden dunkelrote bis braunrote Krystalle. Chlorid und Nitrat sind in Wasser leicht löslich, die beiden anderen schwer löslich. Die Lösungen reagieren neutral.

Amino-peroxo-ol-brücken.

52. Hexammin-μ-amino-peroxo-ol-kobalt(3)-kobalt(4)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot O_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99, 405].

Zuerst[405] als Ozoimido-hexammin-kobaltisalze beschrieben.

Das als Melanochlorid*) bezeichnete graue Salzgemisch gibt bei der Verarbeitung unter anderem ein braunschwarzes Chlorid, das mit Silbernitrat behandelt, das Nitrat obiger Salzreihe gibt. Auch bei der Hydrolyse von Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalt(3)-kobalt(4)-nitrat (Verb. 28) durch Kochen mit NH_4Cl wird der Komplex gebildet:

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot O_2 \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4 + H_2O$$

$$\rightarrow \left[(NH_3)_3Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot O_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_3\right](NO_3)_3 + HNO_3 + 2NH_3.$$

Aus dieser Reaktion sowie aus der Reduzierbarkeit zum Hexammino-μ-amino-diol-dikobaltkomplex ergibt sich hauptsächlich die Konstitution.

Die Salze dieser Reihe sind dunkelgrün und leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. Sie sind in zahlreiche andere mehrkernige Verbindungen umwandelbar, s. Melanochlorid (S. 811, Anm.).

Chlorid $[(NH_2, O_2, OH)(Co(NH_3)_3)_2]Cl_3 \cdot H_2O$, aus Bromid + AgCl[99, 405].

Bromid (2 H_2O) wird bei den oben angegebenen Darstellungsverfahren erhalten durch Sättigung der Lösungen mit NH_4Br. Schwarzgrüne Nadeln[99].

Nitrat (1 H_2O), Darst. s. oben; dunkelgrüne Schuppen oder sechsseitige Blätter[405, 99].

Nitro-diol-brücken.

53. Hexammin-μ-nitro-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{matrix} \cdot NO_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99].

Die Salze werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexammin-triol-dikobalt(3)-salze (Verb. 47) dargestellt. Die Nitrogruppe ist sehr fest

*) s. S. 811, Anmerkung

gebunden und wird beim Kochen mit HCl oder HBr nicht verdrängt; statt dessen wird eine der OH-brücken aufgespalten und ein Diacido-μ-nitro-ol-salz (Verb. 40) gebildet.

Dargestellt sind Chlorid (1 H_2O), Bromid (1 H_2O), Sulfat (2 H_2O), Selenat (2 H_2O)[203], Nitrat (1 H_2O), tief orangefarbige, mit Ausnahme des Chlorides in Wasser schwer lösliche Salze[99].

Dinitro-ol-brücken.

54. Hexammin-μ-dinitro-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{array}{c} \cdot NO_2 \cdot \\ \cdot NO_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{array} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99].

Dichloro-hexammin-μ-nitro-ol-dikobaltichlorid (Nr. 40) gibt beim Erhitzen mit $NaNO_2$ und Essigsäure eine orange Lösung, aus der konz. HNO_3 das Nitrat dieser Reihe ausfällt; es wird durch HCl in das Chlorid (0,5 H_2O), orange Nadeln, umgewandelt.

Acetato-diol-brücken.

55. Hexammin-μ-acetato-diol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ \cdot OCO \cdot \\ \cdot OH \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{array} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99].

Chlorid, $[(CH_3 \cdot CO_2)(OH)_2(Co(NH_3)_3)_2]Cl_3 \cdot 4\,H_2O$. Wird aus Hexammin-triol-dikobalt(3)-chlorid (Verb. 47) beim Einengen der Lösung mit Eisessig erhalten. Rotviolette, äußerst leichtlösliche Nadeln. Außerdem sind dargestellt: Bromid (+ 2 H_2O, wenn an Luft getrocknet; bei 100° entsteht ein Monohydrat), Jodid (1 H_2O), Rhodanid (1 H_2O), Bromid-dithionat (1 H_2O), Nitrat (2 H_2O), rote, mit Ausnahme des Jodides wasserlösliche Salze[99].

Acetato-amino-ol-brücken.

56. Hexammin-μ-acetato-amino-ol-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ \cdot OCO \cdot \\ \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{array} Co(NH_3)_3\right]X_3$$ [99].

Diese Reihe wird bei der Aufspaltung einer OH-brückenbindung im Hexammin-μ-amino-diol-dikobalt(3)-komplex (Nr. 51) mittels Essigsäure und Ersatz derselben durch das Essigsäureanion erhalten. Die Acetatobrücke zeichnet sich durch große Beständigkeit aus.

Die durchweg wasserfreien Salze sind hellrot und meist gut löslich; Lösung reagiert neutral.

Chlorid (0 H_2O), aus Jodid + AgCl, Nadeln.

Bromid (0 H_2O) aus Jodid + AgBr, Nadeln.

Jodid (0 H_2O) wird erhalten durch Erwärmen von Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobaltinitrat (Nr. 26) mit Essigsäure und Zusatz von KJ. Inter-

Literatur S. 831.

mediär wird hierbei $[(NH_3)_3Co(NH_2)(OH)_2Co(NH_3)_3]X_3$ gebildet; Prismen oder Blättchen, wenig lösl.

Nitrat ($0\ H_2O$) aus Jodid + $AgNO_3$, Krystallpulver.

Chloroplatoat ($0\ H_2O$).

Dreikernige Kobaltiammine mit vier Brückenbindungen.

57. Diaquo-oktammin-tetrol-kobalt(2)-dikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_4Co^{III}\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}\overset{H_2O}{\underset{H_2O}{Co^{II}}}\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co^{III}(NH_3)_4\right]X_4.$$

Das Thiosulfat dieser Reihe ist bei längerer Hydrolyse von 1,6-Thiosulfato-aquo-tetrammin-kobalti-thiosulfat, $[S_2O_3\cdot Co\cdot H_2O(NH_3)_4]_2S_2O_3$ in roten Krystallen erhalten worden[280]).

58. Diaquo-tetraäthylendiamin-tetrol-kobalt(2)-dikobalt(3)-salze,

$$\left[en_2\ Co^{III}\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co^{II}(H_2O)_2\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co^{III}\ en_2\right]X_4\ ^{413)}.$$

Bei Oxydation äthylendiaminhaltiger Kobaltsalzlösungen mit Luft (am besten 145 g $CoSO_4\cdot 7\ H_2O$ in 180 g H_2O + 300 g Äthylendiaminlösung (10%)) entsteht u. a. dieser Komplex, dessen Sulfat unmittelbar auskrystallisiert.

Zur Konstitution führen folgende Tatsachen: Bei Spaltung in der Wärme mit HCl entstehen — ohne Cl_2-abgabe! — auf 3 Atome Co 2 Mole $[Cl_2Co\,en_2]Cl$ + 1 Mol $CoCl_2$. Hieraus folgt die Wertigkeit der Co-atome und die Verteilung der 4 en-Gruppen auf 2 Co^{III}-atome. Ferner wird bei Spaltung in der Kälte $[(H_2O)_2Co\,en_2]Cl_3$ gebildet, woraus auf 4 Ol-gruppen im Ausgangsmaterial zu schließen ist, die als Ol-brücken Co^{II} mit 2 Co^{III} verknüpfen.

Chlorid $[(H_2O)_2Co^{II}(OH)_4(Co^{III}en_2)_2]Cl_4$ (H_2O-gehalt nicht angegeben); Darst. wie oben aus $CoCl_2$; bläulichrote feine Nädelchen, wenig lösl.

Jodid ($2\ H_2O$); eine Chloridlösung aus Sulfat + $BaCl_2$ wird mit KJ gefällt; bräunlichrotes Krystallpulver, wenig lösl.

Sulfat wurde mit 5 oder 7 H_2O erhalten (s. oben); hellrote Nadeln, sehr wenig lösl.

Dithionat ($2\ H_2O$), bläulich hellrote, fast unlösl. Nadeln.

Chloroplatoat ($2\ H_2O$), hellbräunlichroter Niederschlag.

Dreikernige Kobaltiammine mit fünf Brückenbindungen.

59. Diaquo-hexammin-pentol-trikobalt(3)-salze,

$$\left[\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_3\end{matrix}Co\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}\overset{H_2O}{Co}\begin{smallmatrix}\cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\\ \cdot OH\cdot\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]X_4\ ^{99)}.$$

Diese Reihe entsteht, wenn eine Brückenbindung in dem Hexolkomplex (Verb. 61) aufgespalten wird, was leicht durch Einwirkung von Säuren bewirkt werden kann.

Ein grünes Chlorid, ($4\ H_2O$), in Wasser sehr leicht löslich, ist dargestellt worden[99]).

Literatur S. 831.

Dreikernige Kobaltiammine mit sechs Brückenbindungen.

60. Hexammin-hexol-trikobalt(3)-salze,

$$\left[(NH_3)_3Co \begin{array}{c}\cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot\end{array} Co \begin{array}{c}\cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot \\ \cdot OH\cdot\end{array} Co(NH_3)_3\right] X_3$$ [99].

Unreines Chlorid dieser Reihe läßt sich aus der bei Bereitung von Hexammin-triol-dikobaltisulfat (Verb. 47) verbleibenden rotbraunen Lauge durch viel HCl abscheiden; es wird über das Sulfat gereinigt.

Für die Konstitution ist die Spaltung durch HCl in $[Cl_2Co(H_2O)(NH_3)_3]Cl$ und $CoCl_2$ unter Chlorabgabe maßgebend.

Chlorid $[(NH_3)_3Co(OH)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$, Darst. s. oben; grünlichbraune Krystalle, leicht lösl. mit gelbbrauner Farbe[99].

Bromid ($0\,H_2O$) aus Chlorid + NH_4Br, braune Schuppen, lösl.[99].

Dithionat ($2\,H_2O$), braune fast unlösl. Krystalle[99].

Vierkernige Kobaltiammine mit sechs Brückenbindungen.

61. Dodekammin-hexol-tetrakobalt(3)-salze,

$[Co(OH)_6\{Co(NH_3)_4\}_3]X_6$. oder $[Co \vdots \{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]X_6$.

Diese von Jörgensen[414] zuerst untersuchten, sogenannten anhydrobasischen Tetrammin-diaquo-diammin-kobalti-salze werden beim Stehen der ammoniakalischen Lösungen von Chloro-aquo- und Diaquo-tetrammin-salzen gebildet, ferner bei der Einwirkung von Natronlauge auf Chloro-aquo-tetrammin-sulfat sowie bei der Erhitzung von Dibromo-tetrammin-bromid mit Wasser[415]) vgl.[49]. Birk[247]) stellt das Chlorid neben Hexammin-triol-dikobalt(3)-chlorid durch Einwirkung von Kalilauge auf Triaquo-triammin-kobalti-chlorid dar. Endlich werden in gewissen Fällen Salze dieser Reihe gebildet, wenn eine Lösung von Dihydroxo-tetrammin-kobalti-hydroxyd mit einem Äquivalent Säure oder mit geeigneten Anionen, die schwerlösliche Salze bilden, versetzt wird; dies ist eine Andeutung, daß die Lösung von Dihydroxo-tetrammin-hydroxyd auch den Dodekamminkomplex enthält[300, 467].

Die oben angegebene Konstitutionsformel rührt von Werner[415] her. Sie beruht auf dem Verhalten der Salze bei der Einwirkung von Salzsäure, wobei auf insgesamt 4 Atome Co 3 Molekeln Diaquo-tetrammin-kobalti-chlorid, 1 Molekel $CoCl_2$ und, der Reduktion von 1 Co^{III} entsprechend, 1 Atom Chlor gebildet werden. Das Sedimentationsvermögen einem Arsensulfidsol gegenüber entspricht auch einer sehr hohen Valenz des Kations[323], ebenso die Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung[364].

Aus der angenommenen Konstitutionsformel folgt weiter, daß die Salze in optisch-aktive Komponente spaltbar sein sollen, und in der Tat ist es Werner gelungen[133, 416] das aktive (links-) Bromid über das π-Bromcamphersulfonat darzustellen. Das sehr schnell (in 2 Stunden) racemisierende Salz zeigte ungewöhnlich hohe Drehungswerte (s. unten). Es war dies der erste und daher besonders bedeutungsvolle Fall der Spaltung einer rein anorganischen (kohlenstofffreien) Verbindung.

Die Salze dieser Reihe bilden glänzend braunschwarze, in der Durchsicht rötlichbraune Krystalle[415]. Die Chloridlösung wird nach Jörgensen[414] durch HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2S_2O_6$, $HgCl_2$, CrO_4'', SiF_6'', $AuCl_4'$, $PtCl_4''$, $PtCl_6''$ gefällt, nicht aber durch PO_4'''.

Chlorid, $[Co\{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]Cl_6 \cdot 2\,H_2O$. Dunkelbraunviolette leichtlösliche hexagonale Tafeln[414, 133, 247]; *magnet. Suscept.* $\chi = -0{,}22 \cdot 10^{-6}$ [209]. Die Lichtabsorption zeigt Maxima bei 500 und 294 $m\mu$[364].

Literatur S. 831.

Jodid (3 H_2O) aus $[(HO)_2Co(NH_3)_4]OH$-lösung + 3 Mol HJ, dunkelbraune hexagonale Platten, leicht lösl.[467]).

Sulfat $[Co\{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3](SO_4)_3 \cdot 9\ H_2O$, Darst. s. oben; schwarze glänzende Tafeln[414]) oder dunkelbraunviolette Blättchen[415]); verliert neben H_2SO_4 3 H_2O; sehr wenig lösl.[414]).

Thiosulfat, aus Nitrat + $Na_2S_2O_3$, schwarze Krystalle[298]).

Dithionat (4 H_2O), braune Nadeln[414]), schwarzviolette Krystalle[415]), unlösl.

Selenat (0 H_2O), braunviolette Blättchen, wenig lösl.[203]).

Nitrat (6 H_2O[467])), graubraune Nadeln, leicht lösl.[414]).

Für das elektr. Leitvermögen bei 0° fand King[467]):

l/Mol =	256	512	1024	2048	4096
$\mu(Ohm^{-1})$ =	280,7	317,4	354,2	392,8	430,6

Außerdem sind noch dargestellt Fluorosilicat[414]), Chloroplateat[414]) und Pikrat[300]).

Aktive Salze[133, 416]).

Spaltungsversuche mit akt. Wein- oder Camphersulfonsäure waren erfolglos; mit d-bromcamphersulfonsaurem Silber konnten aus dem Chlorid aktive Bromcamphersulfonate gewonnen werden, aus denen durch NaBr aktive Bromide erhalten wurden, die aber meist nicht rein waren. Das beste Präparat zeigte für 560 mμ eine spez. Drehung $[\alpha]_{560} = -4500°$, also äußerst hoch. Die aktiven Bromide zeigen ausgesprochene anomale Rotationsdispersion, deren genaue Messung infolge der schnellen Racemisierung nicht möglich war.

62. Hexaäthylendiamin-hexol-tetrakobalt(3)-salze,

$[Co(OH)_6(Coen_2)_3]X_6$[415]).

Die Salze dieser Reihe entstehen bei der Oxydation von äthylendiaminhaltigen Kobalt(2)-salzlösungen[415]).

Geht man von 145 g $Co(NO_3)_2 \cdot aq$ in 150 g H_2O und 300 cm^3 Äthylendiaminlösung (10%) aus, so krystallisiert zuerst das Nitrat dieser Reihe in braunen Nadeln, später weitere Verbindungen (Nr. 58 u. a.).

Die Konstitution ergibt sich wie bei den entsprechenden Ammoniakverbindungen durch Spaltung mit konz. HCl, die auf je 4 Atome Co 3 Mole $[Cl_2Coen_2]Cl$ + 1 Mol $CoCl_2$ (Chlorentwicklung!) liefert. Mit verd. HCl entsteht $[(H_2O)_2Coen_2]Cl_3$, und zwar die cis-Form, wodurch die cis-Stellung der Olbrücken bewiesen ist.

Die Salze sind braun, meist in Wasser wenig mit brauner Farbe löslich; die Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen.

Bromid $[Co\{(OH)_2Coen_2\}_3]Br_6 \cdot 3\ H_2O$, aus Nitrat + NaBr, rotbraune Nadeln, weniger lösl. als Nitrat[415]).

Jodid (3 H_2O), aus Nitrat + KJ; dunkelolivbraunes Krystallpulver, wenig lösl.[415]).

Perjodid $[Co\{(OH)_2Coen_2\}_3]J_6 \cdot J_3$, aus Nitrat + KJ_3; ziegelrote wenig lösl. Krystalle[460]).

Rhodanid (3 H_2O), aus Nitrat + KCNS; graubraunes Krystallpulver, in der Kälte wenig lösl.[415]).

Selenocyanid (3 H_2O), aus Nitrat + KSeCN, kastanienbraune Nadeln, wenig lösl.[417]).

Nitrat (3 H_2O), Darst. s. oben; dunkelbraune Nadeln, ziemlich leicht lösl.[415]).

Literatur S. 831.

Literaturverzeichnis zu „Kobaltiammine".

Bücher.

A) C. W. Blomstrand, Chemie der Jetztzeit (Heidelberg 1869, C. Winters Universitätsbuchhandlung).

B) G. Urbain, Introduction à la chimie des complexes (Paris 1913).

C) A. Werner, P. Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl. (Braunschweig 1923, Fr. Vieweg & Sohn).

D) R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl. (Stuttgart 1924, F. Enke).

E) L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie I, 3. Aufl. (Stuttgart 1925, F. Enke).

F) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe (Leipzig 1934, L. Voß).

Abhandlungen.

1) Genth, Nordamer. Monatsber. für Natur- und Heilkunde, **2**, 8: 1851; — Lieb. Ann. **80**, (1851) 275.
2) Gibbs, Genth, Smithsonian Inst. Researches on the Amm. Cobalt-Bases, 1854.
3) Gibbs, Genth, Amer. J. of Sci. (2), a) **23**, 234, 319; 1857; b) **24**, 86; 1857. — Lieb. Ann. **104**, 150, 295; 1857.
4) Vortmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1451; 1877.
5) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **18**, 209; 1878.
6) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **19**, 49; 1879.
7) Gibbs, Proc. Amer. Acad. **10**, 2; 1875.
8) Gibbs, Proc. Amer. Acad. **11**, 2; 1876; Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 187; 1876.
9) Erdmann, J. prakt. Chem. (1) **97**, 385; 1866.
10) Jörgensen, J. prakt. Chem. (1) (2) **23**, 227; 1881.
11) Vortmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1890; 1882.
12) Topsöe, J. prakt. Chem. (2) **27**, 433; 1883.
13) Topsöe, Z. Kryst. **11**, 397; 1886.
14) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **31**, 49; 1885.
15) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **31**, 262; 1885.
16) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **34**, 417; 1886.
17) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **35**, 417; 1887.
18) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **39**, 1; 1889.
19) Vortmann, Magdeburg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2630; 1889.
20) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **41**, 440; 1890.
21) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **42**, 206; 1890.
22) Jörgensen, J. prakt. Chem. (2) **44**, 63; 1891.
23) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **2**, 279; 1892.
24) Petersen, Z. phys. Chem. **10**, 580; 1892; **22**, 410; 1897.
25) Werner, Miolati, Z. phys. Chem. **12**, 35; 1893.
26) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **5**, 147; 1894.
27) Sörensen, Z. anorg. Chem. **5**, 368; 1894.
28) Feldt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 401; 1894.
29) Werner, Miolati, Z. phys. Chem. **14**, 506; 1894.
30) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **7**, 289; 1894.
31) Werner, Z. anorg. Chem. **8**, 153; 1895.
32) Piccini, Z. anorg. Chem. **8**, 115; 1895.
33) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **11**, 416; 1896.
34) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **11**, 429; 1896.

35) Wiede, Hofmann, Z. anorg. Chem. **11**, 379; 1896.
36) Hofmann, Z. anorg. Chem. **14**, 263; 1897.
37) Werner, Miolati, Z. phys. Chem. **21**, 225; 1896.
38) Werner, Z. anorg. Chem. **14**, 21; 1897.
39) Werner, Klein, Z. anorg. Chem. **14**, 28; 1897.
40) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **14**, 404; 1897.
41) Werner, Z. anorg. Chem. **15**, 143; 1897.
42) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **13**, 172; 1897.
43) Hofmann, Reinsch, Z. anorg. Chem. **16**, 377; 1898.
44) Werner, Grüger, Z. anorg. Chem. **16**, 398; 1898.
45) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **17**, 455; 1898.
46) Werner, Vilmos, Z. anorg. Chem. **21**, 145; 1899.
47) Werner, Bräunlich, Z. anorg. Chem. **22**, 123; 1899.
48) Werner (Klien, Bräunlich, Müller), Z. anorg. Chem. **22**, 91; 1899.
49) Berl, Dissert. Zürich 1901; Werner, Berl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 893; 1901.
50) Dawe, Dissert. Zürich 1901.
51) Bindschedler, Dissert. Zürich 1901.
52) Fröhlich, Dissert. Zürich 1901.
53) Hofmann, Jenny, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3855; 1901.
54) Werner, Herty, Z. phys. Chem. **38**, 331; 1901.
55) Werner, Humphrey, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1719; 1901.
56) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1733; 1901.
57) Werner, Gerb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1739; 1901.
58) Klobb, Bull. Soc. Min. de France, **24**, 307; 1901; C. r. **131**, 1305; 1900.
59) Alvisi, Gazz. chim. ital. **31**, **II**, 289; 1901; Millosevich, Gazz. chim. **31**, II, 285; 1901.
60) Gerb, Dissert. Zürich 1902.
61) Zinggeler, Dissert. Zürich 1902.
62) Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1436; 1903.
63) Werner, Goslings, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2378; 1903; Goslings, Diss. Zürich 1903.
64) Rix, Dissert. Zürich 1904.
65) Werner, Grün, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4700; 1904.
66) Jaeger, Z. Kryst. **39**, 541; 1904.
67) Gaßmann, Dissert. 1905.
68) Großmann, Hünseler, Z. anorg. Chem. **46**, 399; 1905.
69) Vogel, Dissert. Zürich 1905.
70) Werner, Berl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 893; 1905.
71) Werner, Wolberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 992; 1905.
72) Werner, Wolberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2009; 1905.
73) Werner, Grün, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 4033; 1905.
74) Böhm, Z. anorg. Chem. **43**, 326; 1905.
75) Tschugaeff, Z. anorg. Chem. **46**, 160; 1905.
76) Lindenberg, Dissert. Zürich 1906.
77) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2673; 1906.
78) Werner, Feenstra, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1538; 1906.
79) Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2692; 1906.
80) Pfeiffer, Lieb. Ann. **346**, 28; 1906.
81) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1879; 1906.
82) Biltz, Alefeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3371; 1906.
83) Kreutzer, Dissert. Zürich 1906.
84) Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3498; 1907.
85) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 262; 1907.
86) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 272; 1907.
87) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 468; 1907.
88) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 765; 1907.
89) Werner, Dawe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 789; 1907.
90) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2225; 1907.
91) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4098; 1907.
92) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4113; 1907.
93) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 15; 1907.
94) Tschugaeff, J. prakt. Chem. (2) **76**, 88; 1907.
95) Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2226; 1908.
96) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3007; 1908.

97) Tschugaeff, Z. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 184, 1332; 1909.
98) Ley, Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3894; 1909.
99) Werner, Lieb. Ann. **375**, 1; 1910.
100) Hantzsch, Z. phys. Chem. 72, 362; 1910.
101) Salvadori, Gazz. chim. ital. **40**, II, 9; 1910.
102) Tschugaeff, Z. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 1466; 1910; Chem. Zbl. **1911**, I, 870.
103) Pers, Compt. rend. **153**, 673; 1911.
104) Lamb, Marden, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1873; 1911.
105) Valla, Rend. Accad. dei Lincei, Roma (5), **20**, II, 406; 1911.
106) Werner, Lieb. Ann. **386**, 1; 1912.
107) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 1887; 1911.
108) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 3272; 1911.
109) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 873; 1911.
110) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 3279; 1911.
111) Werner, Arch. Sc. phys. nat. Genève (4), **32**, 457; 1911.
112) Feytis, Compt. rend. **152**, 708; 1911.
113) Ley, Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 372; 1912.
114) Freundlich, Schucht, Z. phys. Chem. **80**, 564; 1912.
115) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 121; 1912.
116) Piutti, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1830; 1912.
117) Werner, Shibata, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3287; 1912.
118) Werner, Tschernoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3294; 1912.
119) Gordienko, Dissert. Zürich 1912.
120) Werner, Mc Cutcheon, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3281; 1912.
121) Artemjew, Z. Kryst. **52**, 632; 1913.
122) Artemjew, Muraschew, Z. Kryst. **52**, 627; 1913.
123) Dhar, Z. anorg. Chem. **80**, 43; 1913.
124) Biltz, Z. anorg. Chem. **83**, 177; 1913.
125) Shibata, Urbain, Compt. rend. **157**, 593; 1913.
126) Luther, Nikolopulos, Z. phys. Chem. **82**, 36; 1913.
127) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3674; 1913.
128) Dhar, Z. anorg. Chem. **84**, 224; 1914.
129) Dubsky, J. prakt. Chem. (2), **90**, 61; 1914.
130) Tschugaeff, Glebko, Z. anorg. Chem. **89**, 241; 1914.
131) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1961; 1914.
132) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2171; 1914.
133) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 3087; 1914.
134) Werner, Lieb. Ann. **405**, 212; 1914.
135) Werner, Lieb. Ann. **406**, 261; 1914.
136) Angerstein, Dissert. Zürich 1914.
137) Price, Brazier, J. Chem. Soc. **107**, 1367; 1915.
138) Price, Brazier, J. Chem. Soc. **107**, 1713; 1915.
139) Rosenheim, Triantaphyllides, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 582; 1915.
140) Lorenz, Posen, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 81; 1916.
141) Lorenz, Posen, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 217; 1916.
142) Harkins, Hall, Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2643; 1916.
143) Müller, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 29; 1916.
144) Jaeger, Kahn, Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **26**, 199; 1917.
145) Jaeger, Chem. Weekblad **14**, 706; 1917.
146) Lal De, J. Chem. Soc. **111**, 51; 1917.
147) Werner, Helv. Chim. Acta **1**, 5; 1917.
148) Werner, Karrer, Helv. Chim. Acta **1**, 54; 1917.
149) Werner, Matissen, Helv. Chim. Acta **1**, 78; 1917.
150) Shibata, Maruki, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 2; 1917.
151) Briggs, J. Chem. Soc. **115**, 67; 1919.
152) Rosenbohm, Z. physik. Chem. **93**, 695; 1919.
153) Lifschitz, Rosenbohm, Z. wiss. Photogr., Photophysik und Photochemie **19**, 198; 1920.
154) Job, Compt. rend. **170**, 731; 1920.
155) Dhar, Urbain, Compt. rend. **170**, 106; 1920.
156) Smirnoff, Helv. Chim. Acta **3**, 177; 1920.
157) Price, J. Chem. Soc. **117**, 860; 1920.
158) Clark, Quick, Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2493; 1920.
159) Werner, Tschernoff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3294; 1920.

160) Lamb, Larson, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2024; 1920.
161) Lamb, Simmons, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2188; 1921.
162) Lamb, Yngve, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2352; 1921.
163) Brönsted, Petersen, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2265; 1921. — Vgl. **42**, 761, 1448; 1920.
164) Meyer, Moldenhauer, Z. anorg. allg. Chem. **118**, 1; 1921.
165) Pierrat, Compt. rend. **172**, 1041; 1921.
166) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **119**, 704; 1921.
167) Duff, J. Chem. Soc. **119**, 385, 1982; 1921; Price, Duff, J. Chem. Soc. **117**, 1071; 1920.
168) Thomas, J. Chem. Soc. **119**, 1140; 1921.
169) Werner, Schwyzer, Karrer, Helv. Chim. Acta **4**, 113; 1921.
170) Matsuno, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 10; 1921.
171) Ephraim, Mosimann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, I, 385; 1921.
172) Ephraim, Mosimann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, I, 396; 1921.
173) Benrath, Bücher, Eckstein, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 347; 1922.
174) Duff, J. Chem. Soc. **121**, 450; 1922.
175) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **121**, 160; 1922.
176) Morgan, King, J. Chem. Soc. **121**, 1723; 1922.
177) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **121**, 1956; 1922.
178) Morgan, Moß, J. Chem. Soc. **121**, 2857; 1922.
179) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **121**, 2866; 1922.
180) Riesenfeld, Klement, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 1; 1922.
181) Ephraim, Mosimann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 1608; 1922.
182) Steinmetz, Z. Kryst. **57**, 233; 1922.
183) Job, Compt. rend. **174**, 613, 943; 1922.
184) Knaggs, J. Chem. Soc. **121**, 2069; 1922.
185) Biltz, Birk, Z. anorg. allg. Chem. **127**, 34; 1923; **134**, 125; 1924.
186) Duff, J. Chem. Soc. **123**, 560; 1923.
187) Ephraim, Mosimann, Helv. Chim. Acta **6**, 1112; 1923.
188) Ephraim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1530; 1923.
189) Frank, Wissensch. und Ind. **2**, 8; 1923.
190) Levi, Rend. Accad. Lincei, Roma (5), **32**, I, 623; 1923.
191) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **123**, 1096; 1923.
192) Riesenfeld, Medd. Kgl. Vet. Akad. Nobelinst. **6**, Nr. 6; 1923 = [423]).
193) Schwarz, Krönig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 208; 1923.
194) Thomas, J. Chem. Soc. **123**, 617; 1923.
195) Thomas, Fraser, J. Chem. Soc. **123**, 2973; 1923.
196) Benrath, Kohlberg, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 65; 1924.
197) Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 233; 1924.
198) Benrath, Würzburger, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 226; 1924.
199) Brönsted, La Mer, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 555; 1924.
200) Ephraim, Flügel, Helv. Chim. Acta **7**, 724; 1924.
201) Lifschitz, Kon. Akad. Wetensch. Amsterd. Natk. Afd. **33**, 661; 1924; Z. physik. Chem. **114**, 485; 1924.
202) Meisenheimer, Lieb. Ann. **438**, 217; 1924.
203) Meyer, Dirska, Clemens, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 333; 1924.
204) Ephraim, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 24; 1925.
205) Mann, Pope, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **107**, 80; 1925.
206) Rây, Sarkar, Quart. J. Indian Chem. Soc. **1**, 289; 1925.
207) Schwarz, Weiß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 747; 1925.
208) Schilow, Nekrassow, Z. physik. Chem. **118**, 84; 1925.
209) Berkman, Zocher, Z. physik. Chem. **124**, 318; 1926.
210) Mann, Pope, J. Chem. Soc. **1926**, 2675; Chemistry and Ind. **44**, 833; 1925.
211) Birk, Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **153**, 115; 1926.
212) Birk, Z. anorg. allg. Chem. **158**, 111; 1926.
213) Ephraim, Schütz, Helv. Chim. Acta **9**, 626; 1926.
214) Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 245; 1927.
215) Birk, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 241; 1927.
216) de Boer, Arch. Neerland. Sci. ex. nat. Ser. 3 A, **10**, 101; 1927.
217) Brönsted, Livingston, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 435; 1927.
218) Duff, Bills, J. Chem. Soc. **1927**, 2365.
219) Duval, Compt. rend. **184**, 333; 1927.
220) Emmert, Brandl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2211; 1927.

221) Klement, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 165; 1927.
222) Mellon, Martin, J. physical Chem. **31**, 161; 1927.
223) Meisel, Tiedje, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 223; 1927.
224) Pfeiffer, Golther, Angern, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 305; 1927.
225) Rây, Quart. J. Indian Chem. Soc. 4, 64; 1927.
226) Rostkowski, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 347; 1927; Chem. Centralbl. **1927**, II, 1681.
227) Schwarz, Tede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 63; 1927.
228) Schwarz, Tede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 69; 1927.
229) Stelling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 650; 1927.
230) Uspensky, Tschibisoff, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 326; 1927.
231) Uspensky, Tschibisoff, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 335; 1927.
232) Uspensky, Tschibisoff, Trans. Inst. pure chem. Reagenti **4**, 32; 1927.
233) Wilke-Dörfurt, Balz, Z. anorg. allg. Chem. **159**, 197; 1927.
234) Wyckoff, McCutcheon, Amer. J. Sci. (5), **13**, 223; 1927.
235) Wyckoff, Hendricks, McCutcheon, Amer. J. Sci. (5) **13**, 388; 1927.
236) Aoyama, Kimura, Nishina, Z. Physik **44**, 810; 1927.
237) Hassel, Salvesen, Z. physik. Chem. **128**, 345; 1927; **126**, 118; 1927.
238) Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 286; 1928.
239) Brönsted, Volqvartz, Z. physik. Chem. **134**, 97; 1928.
240) Bucknall, Wardlaw, J. Chem. Soc. **1928**, 2648.
241) Hassel, Bödtker Naeß, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 24; 1928; Hassel, Norsk. geol. Tidsskr. **9**, Nr. 1, 1927; Chem. Zbl. **1928**, I, 1359.
242) Jaeger, Blumendal, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 161; 1928.
243) Jaeger, Blumendal, Akad. Wetensch. Amsterd. wisk. natk. Afd. **37**, 421; 1928.
244) Kranig, Bull. Soc. Chim. 43, 989; 1928; — s. [256]).
245) Natta, Gazz. chim. ital. **58**, 619; 1928.
246) Riley, J. Chem. Soc. **1928**, 2985.
247) Birk, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 405; 1928.
248) Beato, Brugger, Anales Soc. Fisica Quim. **27**, 822; 1929; Chem. Zbl. **1930**, I, 1658.
249) Briggs, J. Chem. Soc. **1929**, 685.
250) Duval, Compt. rend. **188**, 176; 1929.
251) Duval, Compt. rend. **189**, 537; 1929.
252) Emmert, Diehl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1738; 1929.
253) Hassel, Kringstad, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 281; 1929.
254) Jantsch, Abresch, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 345; 1929.
255) Job, Oui Tao, Compt. rend. **189**, 641; 1929.
256) Kranig, Ann. Chim. (10), **11**, 44; 1929.
257) La Mer, Cook, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2622; 1929.
258) Mann, J. Chem. Soc. **1929**, 409.
259) Pascal, Lecuir, Compt. rend. **189**, 49; 1929.
260) Percival, Wardlaw, J. Chem. Soc. **1929**, 1317.
261) Percival, Wardlaw, J. Chem. Soc. **1929**, 2628.
262) Schramm, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 161; 1929.
263) Shibata, Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 142; 1929; Chem. Zbl. **1929**, II, 2043.
264) Shibata, Shibata, Acta phytochim. **4**, 363, 373; 1929; Chem. Zbl. **1930**. I, 2261.
265) Shibata, Acta phytochim. **4**, 373; 1929.
266) Benrath, Pitzler, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 358; 1930.
267) Delepine, Charonnat, Bull. Soc. Franc. Mineral. **53**, 73; 1930.
268) Duval, Compt. rend. **191**, 615; 1930.
269) Frejka, Zahlova, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**, 639; 1930; Chem. Zbl. **1931**, I, 436.
270) Gapon, Bull. Soc. Chim. [4] **47**, 343; 1930.
271) Hansen, Williams, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2759; 1930.
272) Hieber, Ries, Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 215; 1930.
273) Luther, Frieser, Z. Elektrochem. **36**, 141; 1930.
274) Michaelis, Schubert, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4418; 1930.
275) Pfeiffer, Buchholz, J. prakt. Chem. [2] **124**, 133; 1930.
276) Rây, Maulik, J. Indian Chem. Soc. **7**, 607; 1930.
277) Ripan, Dima, Bulet Soc. Stiinte Cluj **5**, 220; 1930.
278) Sarkar, Barat, J. Indian Chem. Soc. **7**, 119; 1930.
279) Sarkar, Barat, J. Indian Chem. Soc. **7**, 199; 1930.

280) Sarkar, Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc. 7, 835; 1930.
281) Spacu, Macarovici, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **5**, 169; 1930.
282) Spacu, Armeanu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **5**, 294; 1930.
283) Spacu, Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **5**, 387; 1930.
284) Bose, Datta, Nature **128**, 725; 1931.
285) Brönsted, Volqvartz, Z. physik. Chem. A, **155**, 211; 1931.
286) Chatelet-Lavollay, Compt. rend. **193**, 30; 1931.
287) Dippel, Jaeger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 525, 547; 1931.
288) Klement, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 367; 1931.
289) Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 18; 1931.
290) Rây, Maulik, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 353; 1931.
291) Samuel, Z. f. Physik **70**, 43; 1931.
292) Schubert, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3851; 1931.
293) Spacu, Grecu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **5**, 422; 1931.
294) Spacu, Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **5**, 473; 1931.
295) Spacu, Macarovici, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 95; 1931.
296) Strock, McCutcheon, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2852; 1931.
297) Dubsky, Langer, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 193; 1931.
298) Das-Gupta, Sarkar, J. Indian Chem. Soc. **9**, 79; 1932.
299) Graf, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 187; 1932.
300) King, J. Chem. Soc. **1932**, 1275.
301) Lamb, Stevens, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2643; 1932.
302) Neußer, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 385; 1932.
303) Stelling, Z. physik. Chem. Abt. B, **16**, 303; 1932.
304) Colmar, Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3204; 1932.
305) Moesveld, Hardon, Z. physik. Chem. Abt. A, **155**, 238; 1932.
306) Spacu, Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 384; 1932.
307) Hassel, Kringstad, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 281; 1933.
308) Bödtker Naeß, Hassel, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 21; 1933.
309) Pieroni, Gazz. chim. ital. **51**, I, 42; 1921.
310) Miolati, Rossi, Atti Accad. Lincei, Roma [5] **5**, II, 185; 1896.
311) Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, 1871 (Heidelberg).
312) Ito, Biochem. Ztschr. **273**, 444; 1931.
313) Williams, Chemical Reviews **8**, 303; 1931.
314) Collenberg, Sandved, Z. anorg. allg. Chem. **130**, 1; 1923.
315) La Mer, King, Mason, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 363; 1927.
316) Wilbuschewitsch, Dissert. Zürich 1919.
317) Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **37**, Art. 2; 1915.
318) C. Duval, Dissert. Paris 1927.
319) Seibt, Dissert. Zürich 1913.
320) Pfeiffer, Richarz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 103; 1928.
321) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4817; 1907.
322) Duval, Compt. rend. **182**, 636; 1926.
323) Matsuno, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 11; 1921.
324) Jackson, Phil. Mag. [7] **2**, 87; 1926.
325) Jackson, Phil. Mag. [7] **4**, 1074; 1927.
326) Hofmann, Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3389; 1909.
327) Rosenheim, Garfunkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1865; 1911.
328) Bassett, Corbet, J. Chem. Soc. **125**, 1363; 1924.
329) Rây, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 392; 1932.
330) Rosenheim, Koppel, Z. anorg. Chem. **17**, 42; 1898; Koppel, Diss. Berlin 1898.
331) Scagliarini, Tartarini, Rend. Accad. dei Lincei, Roma [6] **2**, 191; 1925.
332) Birk, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 284; 1927.
333) Claudet, Phil. Mag. [4] **2**, 253; 1851.
334) Malitzki, J. chim. de l'Ukraine **1**, 374; 1925; Chem. Zbl. **1926**, I, 609.
335) Jaeger, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 370; 1928; Akad. Wet. Amst. Versl. **35**, 229; 1926.
336) R. Duval, Dissert. Paris 1932; Ann. Chim [10] **18**, 241; 1932.
337) Paul, Sarkar, Ann. Chim. [10] **5**, 199; 1926.
338) Fischlin, Dissert. Zürich 1919.
339) Lifschitz, Z. physik. Chem. **105**, 46; 1923.
340) Meisenheimer, Kiderlen, Lieb. Ann. **438**, 246; 1924 = [202]).
341) Spacu, Armeanu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 529; 1932; Chem. Zbl. **1932**, II, 2282.

342) Meyer, Gröhler, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 91; 1925.
343) Frémy, Ann. Chim. Phys. [3] **35**, 257; 1852; C. r. **32**, 509, 808; 1851; **34**, 198; 1852.
344) Mellon, J. physical Chem. **33**, 1931; 1929.
345) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1895; 1911 = [107]).
346) Sand, Bökman, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4497; 1907.
347) Schleicher, Dissert. Zürich 1921.
348) Tupizina, Dissert. Zürich 1915.
349) Ghosh, Dhar, J. physical Chem. **31**, 187; 1927.
350) Brønsted, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2898, 2911; 1923; **44**, 877, 938; 1922.
351) Matsuno, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **45**, Art. 8; 1925.
352) Matsuno, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 133; 1926.
353) Klement, Z. anorg. allg. Chem. **156**, 237; 1926.
354) Cabrera, J. de Physique et le Radium **III**, 443; 1922.
355) Welo, Phil. Mag. [7] **6**, 481; 1928.
356) Mills, Phil. Mag. [4] **35**, 245; 1868.
357) Jacobsen, Overs. Danske Vid. Selsk. Forh. **1899**, 564.
358) Braun, Diss. Göttingen 1862; Lieb. Ann. **125**, 153, 197; 1862; **132**, 33; 1864; **138**, 109; 1866; **142**, 52; 1867.
359) Carnot, Bull. Soc. Chim. [4] **21**, 212; 1917.
360) Michaelis, Barron, J. biol. Chemistry, **83**, 191; 1929.
361) Hofmann, Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3084; 1908.
362) Rosenthaler, Schweiz. Apothekerzeitung **61**, 117; 1923.
363) Ephraim, Moser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 548; 1920.
364) Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **37**, Art. 8; 1916.
365) Werner, Z. anorg. Chem. **3**, 267; 1893; **8**, 153; 1895.
366) Ferrari, Colla, Atti Accad. dei Lincei, Roma (Rend.) [6] **11**, 755; 1930.
367) Rây, J. Chem. Soc. **89**, 551; 1906.
368) Billmann, Z. analyt. Chem. **39**, 284; 1900.
369) Rosenheim, Koppel, Z. anorg. Chem. **17**, 42; 1898 = [330]).
370) Ogburn, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 641; 1923.
371) Cunningham, Perkin, J. Chem. Soc. **95**, 1562; 1909.
372) Zwenger, Lieb. Ann. **62**, 157; 1847.
373) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **31**, 163; 1885.
374) Weselsky, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien; Math.-nat. Kl. **60**, 261; 1869.
375) Topsöe, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien; Math.-nat. Kl. **66**, 5; 1872.
376) Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 161; 1928.
377) Rây, Bhar, J. Indian Chem. Soc. **5**, 497; 1928.
378) Damaschun, Z. physik. Chem. B, **16**, 81; 1932.
379) Samuel, Khan, Z. für Physik **84**, 87; 1933.
380) Kistiakowsky, Z. physik. Chem. **6**, 97; 1890.
381) Adie, J. Chem. Soc. **59**, 344; 1891.
382) Benedetti-Pichler, Z. analyt. Chem. **70**, 257; 1927.
383) Wagener, Tollens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 410; 1906.
384) Hölzl, Meier-Mohar, Viditz, Monatsh. f. Chem. **53—54**, 237; 1929.
385) Hölzl, Monatsh. f. Chem. **58**, 29; 1931.
386) Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 3101; 1886.
387) Sörensen, Z. anorg. Chem. **11**, 1; 1896.
388) Kehrmann, Pickersgill, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2324; 1891.
389) Marshall, J. Chem. Soc. **59**, 760; 1891.
390) Vranek, Z. Elektrochem. **23**, 336; 1917.
391) Jaeger, Berger, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **29**, 18; 1920.
392) Biland, Dissert. Zürich 1915.
393) Jaeger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **38**, 247; 1919.
394) Copaux, Ann. Chim. [8] **6**, 508; 1905.
395) Benedict, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 171; 1906.
396) Pfeiffer, Gaßmann, Pietsch, Z. anorg. Chem. **58**, 297; 1908.
397) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3912; 1908.
398) Maquenne, Compt. rend. **96**, 344; 1883.
399) Vortmann, Monatsh. f. Chem. **6**, 412; 1885.
400) Werner, Mylius, Z. anorg. Chem. **16**, 245; 1898.
401) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4434; 1907.
402) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4610; 1907.
403) Werner, Beddow, Z. anorg. Chem. **16**, 109; 1898.

404) Werner, Baselli, Z. anorg. Chem. **16**, 139; 1898.
405) Werner, Steinitzer, Rücker, Z. anorg. Chem. **21**, 96; 1899.
406) Werner, Kuh, Wüst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1961; 1914.
407) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3879; 1908.
408) Werner, Steinitzer, Z. anorg. Chem. **16**, 160; 1898.
409) Durrant, J. Chem. Soc. **87**, 1781; 1905.
410) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4834; 1907.
411) Pieroni, Pinotti, Gazz. chim. ital. **45**, II, 100; 1915.
412) Pieroni, Gazz. chim. ital. **51**, I, 42; 1921.
413) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4426; 1907.
414) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **16**, 184; 1898.
415) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2103; 1907.
416) Werner, Compt. rend. **159**, 426; 1914.
417) Spacu, Armeanu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 529; 1932 = [341]).
418) Kehrmann, Pickersgill, Z. anorg. Chem. **4**, 133; 1893.
419) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3674; 1913 = [127]).
420) Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **150**, 126; 1926.
421) Jaeger, Koets, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 347; 1928.
422) Klement, Z. anorg. allg. Chem. **150**, 117; 1926.
423) Riesenfeld, Medd. Kgl. Vet. Akad. Nobelinst. **6**, Nr 6; 1923; Z. anorg. allg. Chem. **132**, 99; 1924.
424) Berglund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 469; 1874.
425) Künzel, J. prakt. Chem. (1) **72**, 209; 1857.
426) Geuther, Lieb. Ann. **128**, 161; 1863.
427) Spacu, Armeanu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 64; 1931.
428) Werner, Basyrin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3230; 1913.
429) Großmann, Schück, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1896; 1906.
430) Tschugaeff, Sokoloff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 55; 1909.
431) Main Smith, J. Chem. Soc. **127**, 1682; 1925.
432) Clarke, Wilson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1399; 1879.
433) King, J. Chem. Soc. **127**, 2100; 1925.
434) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **23**, 49; 1881.
435) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **19**, 78; 1899.
436) Benrath, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 343; 1926.
437) Rogojski, Ann. Chim. Phys. [3] **41**, 445; 1854; C. r. **34**, 186; 1852.
438) Vortmann, Blasberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2648; 1889.
439) Brönsted, Delbanco, Volquartz, Z. physik. Chem. **122**, 383; 1926.
440) Jaeger, Z. Krist. **55**, 209; 1915.
441) Werner, Bräunlich, Rogowina, Kreutzer, Lieb. Ann. **351**, 65; 1907.
442) Kurnakoff, J. Chem. Soc. **64**, 509; 1893; J. Russ. Chem. Ges. **24**, 629; 1892.
443) Miolati, Z. anorg. Chem. **23**, 240; 1900.
444) Sand, Genßler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2083; 1903; Lieb. Ann. **329**, 194 1903.
445) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4122; 1907.
446) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4128; 1907.
447) Brönsted, Medd. Kgl. Vet. Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 25; 1919; Z. phys. Chem. **100**, 147; 1922.
448) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1705; 1901.
449) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2445; 1911.
450) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4117; 1907.
451) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **125**, 1996; 1924.
452) Morgan, Smith, J. Chem. Soc. **127**, 2030; 1925.
453) Ley, Ficken, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1123; 1917. — Ley, Temme, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2712; 1926.
454) Strock, Bull. int. Ac. pol. A, **1933**, 366; Chem. Zbl. **1934**, II, 744.
455) Strecker, Oxenius, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 151; 1934.
456) Spacu, Suciu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **5**, 191; 1930.
457) Spacu, Grecu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **6**, 238; 1931.
458) Spacu, Grecu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **7**, 13; 1932.
459) Spacu, Spacu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **7**, 95; 1932.
460) Spacu, Spacu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **7**, 367; 1932.
461) Spacu, Armeanu, Bul. Soc. Stiinte Cluj **7**, 610; 1932.
462) Strock, Z. Krist. A, **86**, 270; 1933.
463) Strock, Z. Krist. A, **86**, 186; 1933.

464) Strock, Z. Krist. A, **86**, 42; 1933.
465) Meyer, Rampoldt, Z. anorg. Chem. **214**, 1; 1933.
466) Mc Nabb, Alsentzer, Z. Krist. A, **85**, 297; 1933.
467) King, J. Chem. Soc. **1933**, 517.
468) Bødtker-Naess, Hassel, Skrift. Norsk. Vid. Akad. Oslo. I. Mat. Kl. **1933**, Nr. 7; Chem. Zbl. **1934**, I, 1274.
469) Stelling, Z. physik. Chem. B, **23**, 338; 1933.
470) Bailar jr., Auten, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 774; 1934.
471) Dubsky, Backer, Keuning, Trtílek, Rec. Trav. chim. Pays Bas. **53**, 380; 1934.
472) Rây, Sarkar, J. Indian. Chem. Soc. **10**, 625; 1933.
473) Duval, R. u. C., C. r. **191**, 843; 1930.
474) Duval, R. u. C., Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 1035; 1932.
475) Samuel, Khan, Ahmad, Z. physik. Chem. B, **22**, 431; 1933.
476) Mc Nabb, W. u. J. W., Amer. Mineralogist **18**, 14; 1933.
477) Brintzinger, Oßwald, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 312; 1935.
478) Strock, Z. physik. Chem. B, **23**, 235; 1933; Z. Krist. A, **88**, 238; 1934.
479) Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 342; 1930.
480) Bœdtker-Naess, Hassel, Avh. Norske Vidensk. Akad. Oslo, Mat.-Nat. Kl. **1933**, Nr. 4.
481) Beyer, Z. Physik. **83**, 806; 1933.
482) Neußer, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 278; 1934.
483) Meyer, J., Z. anorg. allg. Chem. **219**, 149; 1934.
484) Kuhn, Bein, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 321; 1934.
485) Stelling, Z. physik. Chem. B, **24**, 282; 1934.
486) Balz, Zinser, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 225; 1935.
487) Hentschel, Rinne, Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **79**, 3, 5; 1927.
488) W. Kuhn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 190; 1930; **66**, 166; 1933.
489) Ernsberger, Brode, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1842; 1934.
490) v. Arx, Diss. Zürich 1919.
491) Dätwiler, Diss. Zürich 1919.
492) Brönsted, Delbanco, Volqvartz, Z. physik. Chem. A **162**, 133; 1932.
493) Bankowski. Monatsh. Chem. **65**, 262; 1935.
494) Garrick, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 27; 1935.

Sachregister.

Wortteile in Kursivschrift werden in der alphabetischen Folge nicht berücksichtigt.
Abkürzungen: Dps. = Doppelsalz; Leg. = Legierung; Lösl. = Löslichkeit; Lsg. = Lösung; Verb. = Verbindung.





